

**Emulsionspolymerisation von wasserunlöslichen Saccharidderivaten  
-Synthese und Eigenschaften-**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr.rer.nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Ulrich Bernd Koch  
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. K. Buchholz

2. Referent: Prof. Dr. H.U. Moritz

eingereicht am: 21.03.2002

mündliche Prüfung (Disputation) am: 14.04.2003

Druck: 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1997 bis April 2001 am Institut für Technologie der Kohlenhydrate an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Buchholz durchgeführt.

#### Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

#### Publikationen:

U. Koch and E.-J. Yaacoub

*Emulsion polymerisation of 3-O-methacryloyl-1,2,5,6-diisopropylidene-D-glucose,*  
Macromol. Chem. Phys., **2003**, 204, 803-812

U. Koch and E.-J. Yaacoub

*Batch Emulsion Copolymerization of 3-O-methacryloyl-1,2,5,6-diisopropylidene-D-glucose and butyl acrylate; kinetic and rheological studies*  
Journal of Polymer Science, **2003**, 41, 788-803

Patente:

E.-J. Yaacoub, U. Koch

*Kohlenhydratlatices, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung,*

German Patent, DE 19945236.9 (1999).

E.-J. Yaacoub, U. Koch

*Kosmetische Mittel mit einem Gehalt an Saccharidpolymeren, insbesondere mit einem Gehalt an Saccharidpolymerlatices,*

German Patent, DE 19945235.0 (1999).

Poster:

U. Koch and E.-J. Yaacoub

*New polymer colloids based on sugar acrylates*

GDCH-Tagung, "Funktionspolymere für Systemlösungen", Darmstadt, 18-19. März (2002)

Tagungsbeiträge:

U. Koch and E.-J. Yaacoub

*Emulsion polymerization of  $\alpha$ -D-Glucose derivative,*

in „3<sup>rd</sup> German-East-European Carbohydrate Workshop“, Rostock (2001).

## **Danksagung**

Herrn Prof Dr. K. Buchholz danke ich für die Überlassung des Themas und für die wohlwollende Unterstützung der Arbeit.

Herrn Dr. Emile Yaacoub möchte ich besonders für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen danken, aus denen sich zahlreiche Denkanstöße ergaben, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technologie der Kohlenhydrate und des Instituts für Technologie der Kohlenhydrate e.V. -Zuckerinstitut- möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft sowie für das angenehme Arbeitsklima bedanken. Mein Dank gilt besonders Herrn M. Volze für die praktische Unterstützung meiner Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich beim NMR-Laboratorium der TU Braunschweig für die Aufnahme der zahlreichen Spektren bedanken und beim Institut für Botanik für die TEM-Aufnahmen. Mein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie an der TU Braunschweig für die Unterstützung bei den rheologischen Untersuchungen.

Mein ganz spezieller Dank gilt meiner Frau Tanja für ihre moralische Unterstützung und Geduld.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir diese Ausbildung ermöglicht haben und mich während der ganzen Zeit unterstützten.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen	3
1.2	Polymerdispersionen	6
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Synthese der Monomere</b>	<b>9</b>
3.1	Synthese von 1,2,5,6-di-O-isopropyliden-3-O-methacryloyl-D-glucufuranose (MDG)	9
3.2	Synthese von 1,2,4,5-di-O-isopropyliden-3-O-methacryl-oyl- $\beta$ -D-fructopyranose (3-MDF)	10
<b>4</b>	<b>Emulsionspolymerisation</b>	<b>11</b>
4.1	Theorie	11
4.1.1	Grundlagen	11
4.1.2	Verlauf der Emulsionspolymerisation	14
4.1.3	Mechanismen der Teilchenbildung	15
4.1.4	Kinetik des Partikelwachstums	18
4.1.5	Initiatoren	19
4.1.6	Emulgatoren	20
4.1.7	Weitere Zusatzstoffe	24
4.1.8	Einfluß verschiedener Variablen auf die Parameter der Emulsionspolymerisation	25
4.2	Copolymerisation in Emulsion	26
4.2.1	Theorie der radikalischen Copolymerisation	26
4.2.2	Copolymerisationsparameter	27
4.2.3	Abweichung der Monomerzusammensetzung bei der Copolymerisation in Emulsion	34
4.2.4	Auswahl des Copolymerisationsverfahrens	35
4.3	Charakterisierung der Emulsionspolymere	37
4.3.1	Partikelgrößen	37
4.3.2	Das Zetapotential	39
4.3.3	Rheologische Messungen	43
4.3.4	Glasübergangstemperaturen	47
4.3.5	Copolymerzusammensetzung	54
4.3.6	Molmassen	55
4.3.7	Bestimmung der Umsätze	57
<b>5</b>	<b>Homopolymerisation von Methacryloyldiacetonglucose in Emulsion</b>	<b>60</b>
5.1	Löslichkeit der Methacryloyldiacetonglucose	60
5.2	Kinetische Betrachtung	61
5.2.1	Variation der Emulgatorkonzentration	61
5.2.2	Variation der Initiatorkonzentration	68
5.2.3	Variation des Feststoffgehaltes	73
5.2.4	Thermische Eigenschaften der Polymere	76
5.2.5	Rheologische Untersuchung der Latices	77
<b>6</b>	<b>Copolymerisation von Methacryloyldiacetonglucose mit Butylacrylat in Emulsion im Batch-Verfahren</b>	<b>83</b>
6.1	Experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems MDG und BA	83
6.1.1	Auswertung nach FINEMAN-ROSS	84
6.1.2	Auswertung nach KELEN-TÜDOS	86
6.1.3	Copolymerisationsdiagramm	88
6.1.4	Auswertung nach dem Q- und e-Schema	89

6.2	Kinetische Betrachtung der Copolymerisation im Batch-Verfahren	92
6.2.1	Abhängigkeit der Polymerisationskinetik von der Zusammensetzung des Monomerenfeeds	92
6.2.2	Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur und der kolloidalen Eigenschaften von der Copolymerzusammensetzung	98
6.2.3	Abhängigkeit der kolloidalen Eigenschaften von der Art des Emulgators	109
6.2.4	Abhängigkeit der rheologisch-kolloidalen Eigenschaften von eingebauter Acrylsäure	113
6.3	Copolymerisation im Semi-Batch-Verfahren (halbkontinuierlich)	122
6.3.1	Abhängigkeit der Viskosität von der Partikelgröße bei hohem Feststoffgehalt	122
6.3.2	Abhängigkeit der rheologisch-kolloidalen Eigenschaften von der Menge eingebauter Acrylsäure im Monomerenzulauf-Verfahren	128
<b>7</b>	<b>Copolymerisation von Methacryloyldiacetonfructose mit Ethylhexylacrylat in Emulsion</b>	<b>143</b>
7.1.1	Variation der Monomerenfeedzusammensetzung	143
7.1.2	Variation der Art des eingesetzten Emulgators	147
7.1.3	Variation des Feststoffgehaltes	150
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>152</b>
8.1	Homopolymerisationen	152
8.2	Copolymerisationen	153
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>156</b>
9.1	Monomer- und Polymeranalytik	156
9.2	Synthese der Monomere	159
9.2.1	Synthese von 1, 2; 4, 5-di-O- isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose (DAF)	160
9.2.2	Synthese von 2, 3; 4, 5-di-O- isopropyliden-3-O-methacryloyl- $\beta$ -D-fructo-pyranose (MDF)	161
9.3	Synthese der Latices	163
9.3.1	Materialien und Geräte	163
9.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für einen Polymerisationsversuch im Batch-Verfahren	166
9.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für einen Polymerisationsversuch im Semi-Batch-Verfahren	168
9.3.4	Arbeitsvorschrift zur Probenvorbereitung der TEM-Proben	170
9.3.5	NMR-Auswertung der Polymere	171
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>174</b>

# **1 Einleitung**

## **1.1 Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen**

Diese Arbeit wird unter dem Gesichtspunkt der nachwachsenden Rohstoffe verfaßt. Nachwachsende Rohstoffe sind seit Mitte der siebziger Jahre im Gespräch. Sie umfassen als Sammelbegriff eine Vielzahl biogener Rohstoffe. Darunter fallen vor allem tierische Produkte wie z.B. Leder, Gelatine, Molke und Kasein, welche als Nebenprodukte der Nahrungsmittelproduktion anfallen. Auch bei der Land- und Forstwirtschaft fallen solche Nebenprodukte an, wie z.B. Stroh, Waldrestholz, Kompost und Melasse. Die stoffliche und energetische Verwertung dieser Nebenprodukte erhöht die Wirtschaftlichkeit<sup>[1]</sup>.

Nachwachsende Rohstoffe gewannen in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Da es in der EU ein Überangebot an Nahrungsmittelrohstoffen gibt, wird nach Alternativen außerhalb des Nahrungsmittelsektors gesucht, als diese nur hochsubventioniert auf dem Weltmarkt zu verkaufen. Die Umstellung der Landwirtschaft auf *Nichtnahrungsmittel-Rohstoffe* wie z.B. Jute oder Hanf bietet einen Ausweg aus dieser Lage an<sup>[2]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit, neue Wege zu gehen, ist die Verwendung von klassischen Nahrungsmitteln wie z.B. Sacchariden, Stärke und Raps als Rohstoff für die chemische Industrie. Besonders interessant sind neben dem Raps als Energiepflanze und Schmierstofflieferant die Kohlenhydrate. Sie sollen in der EU im Jahre 2005 ein mittelfristiges Verwendungspotential von 900.000 t bis 1.700.000 t für Stärke und für Saccharide von 60.000 bis 100.000 t haben<sup>[3]</sup>. Kohlenhydrate, mit der Cellulose als der größten Teilmenge, bilden alleine bis zu 80 % der Trockenmasse von Pflanzen und haben damit den größten Anteil der auf der Erdoberfläche vorhandenen organischen Masse. Jedes Jahr werden von den Pflanzen  $10^{11}$  t Biomasse neu gebildet, sie stehen daher als Naturstoffe in großen Mengen schier unbegrenzt zur Verfügung<sup>[4, 5]</sup>.

Stärke als hochmolekulares Kohlenhydrat hat als klassisches Einsatzgebiet mit etwa 40 % die Produktion von Papier und Pappe, in der chemischen Industrie kommen weitere Derivate zum Einsatz. Sie findet neuerdings vermehrt Verwendung als Coextrudat von polymeren Materialien, wobei das Haupteinsatzgebiet Verpackungsmaterialien sind. Dort sind bioabbaubare Verpackungen aus Stärke gefragt<sup>[6, 7]</sup>.



Saccharide als niedermolekulare Kohlenhydrate, meist in Form von Glucose aus Stärke und Saccharose gewonnen, kommen vor allem als biotechnologischer Ausgangsstoff für die Herstellung von Antibiotika, Vitaminen, organischen Säuren, Tensiden und Aminosäuren zum Einsatz.

Ein relativ neues Einsatzgebiet ergibt sich aus der Synthese biologisch abbaubarer Kunststoffe. Die Monomere und Polymere können dabei sowohl auf biologischen als auch auf chemischen Wege synthetisiert werden<sup>[8]</sup>.

Die mikrobielle Synthese von Monomeren aus geeigneten Substraten (u.a. Saccharose oder Glucose) als Kohlenstoffquelle führt z.B. zur Milchsäure. Dieses Monomer kann durch Polykondensation zur Polymilchsäure (Polylactidacid) umgesetzt werden. Die Polymilchsäure ist einer der wichtigsten im Körper abbaubaren Kunststoffe im Bereich chirurgischer Hilfsmittel. Ein weiteres mikrobiell hergestelltes Polymer ist das Poly- $\beta$ -hydroxybutyrat (PHB). Es wird von dem Bakterium *Alcaligenes eutrophus* als Speicherstoff produziert<sup>[7]</sup>.

Auf chemischen Wege werden Saccharide wie Saccharose oder D-Sorbit bereits als Polyolkomponenten in der Polyurethanherstellung verwendet. Sie werden dabei mit Propylen- oder Ethylenoxid derivatisiert. Für diesen Zweck werden in der EU jährlich 20.000 t Saccharose umgesetzt<sup>[9]</sup>.

Mono- oder Disaccharide selber sind durch chemische Modifikation so veränderbar, daß sie als reaktiver Monomerbaustein fungieren können. Man kann durch gezielte Synthese zu zwei Arten von polymerisierbaren Saccharidderivaten gelangen. Einerseits wird die Doppelbindung in das Saccharidmolekül selber eingebaut, man erhält so ein ungesättigtes *Saccharidmonomer*. Mit diesen neuen Monomerbausteinen wurden bereits im Labormaßstab erfolgreich *Saccharidpolymere* hergestellt<sup>[10-15]</sup>.

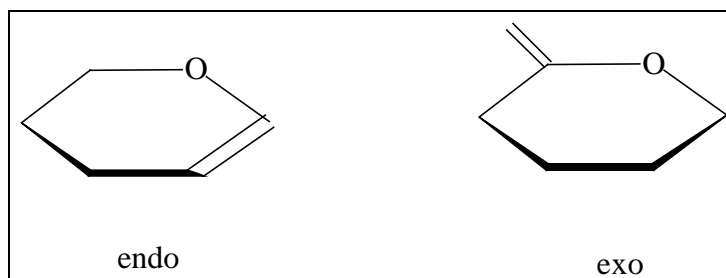


Abb. 1-1: Vereinfachte chemische Struktur von ungesättigten Saccharidmonomeren

Andererseits wird eine Vinylverbindung mit einem (oft mit Schutzgruppen versehenen) Kohlenhydrat verknüpft. Die Doppelbindung befindet sich dann nicht im Saccharid selber sondern in der verknüpften Vinylgruppe. Diese Substanzgruppe nennt man *Vinylsaccharid*.

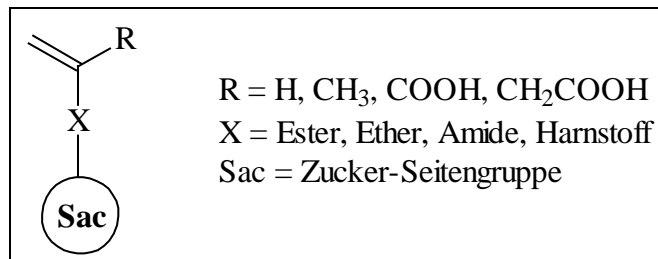


Abb. 1-2: Allgemeine Struktur von Vinylsacchariden

Durch Polymerisation (und ggf. Entfernen der Schutzgruppen) gelangt man zu wasserlöslichen *Polyvinylsacchariden*<sup>[16-18]</sup>.

Die radikalische Polymerisation dieser drei oben aufgeführten Saccharidderivate führt zu jeweils einer möglichen Polymerstruktur:

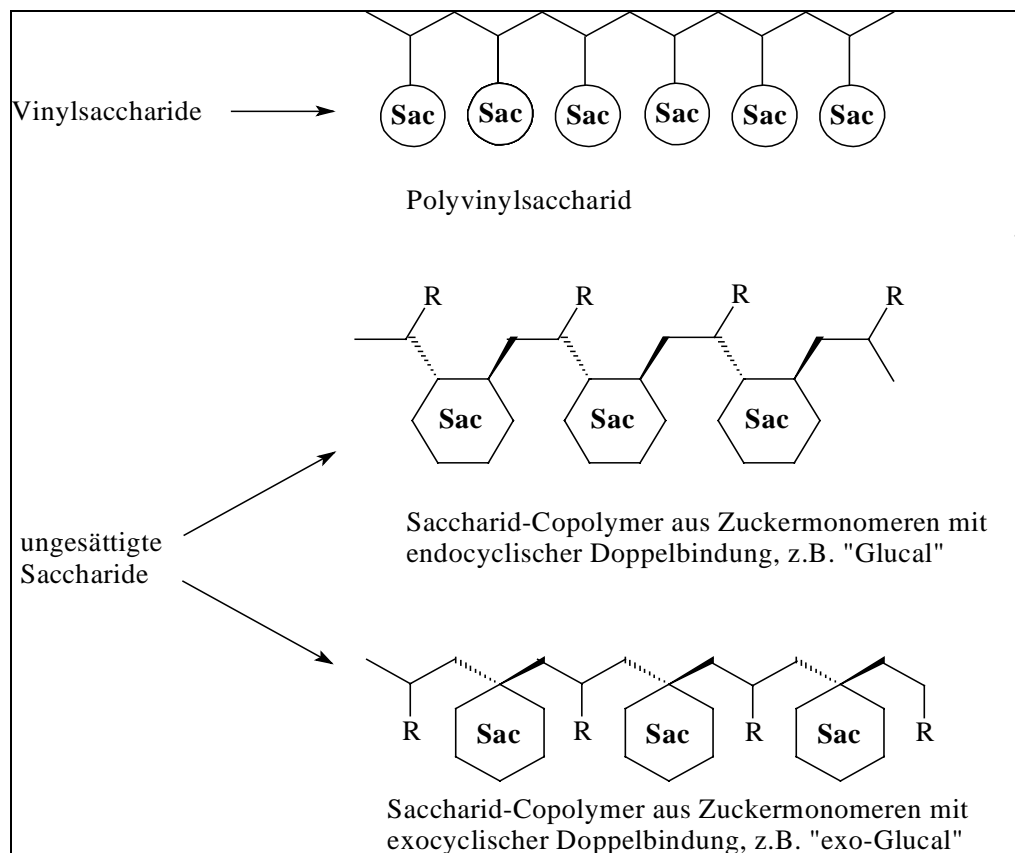


Abb. 2-1: Vergleich der Strukturen des Polyvinylsaccharids und der Saccharid-Polymere

## **1.2 Polymerdispersionen**

Die Emulsionspolymerisation ist ein gängiges industrielles Verfahren zur Herstellung von Polymeren, welches ohne organische Lösungsmittel auskommt. Polymeremulsionen werden auch als Polymerdispersionen bezeichnet<sup>[19]</sup>.

Bevor auf die Polymerdispersionen weiter eingegangen wird, sollten zuerst die Begriffe Dispersion und Emulsion näher definiert werden.

Als Dispersion wird ein heterogenes System bezeichnet, in welchem ein fein verteilter Feststoff in flüssiger Phase vorliegt. Ein sehr bekanntes System ist die Kalkmilch, wo Calciumhydroxid oberhalb der Löslichkeitsgrenze in Wasser dispergiert ist.

Das heterogene System der Emulsion besteht aus einer fein verteilten flüssigen Phase, die in der kontinuierlichen flüssigen Phase nicht löslich ist. Das allseits bekannte Beispiel der Milch stellt eine Emulsion aus Fetttropfchen in Wasser dar, die durch Proteine stabilisiert ist.

Da die in flüssiger Phase dispergierten Polymere, in der Regel feste Stoffe, näher betrachtet werden sollen, spricht man in den folgenden Betrachtungen von Polymerdispersionen. Die aus dem amerikanischen Sprachraum stammende Bezeichnung "emulsion" für Polymerdispersionen leitet sich vom wichtigsten Herstellungsverfahren, der Emulsionspolymerisation, ab.

Eine natürlich vorkommende Polymerdispersion ist die Milch des Kautschukbaumes (*Hevea brasiliensis*), welche als "Latex" bezeichnet wird. "Latex" wird daher häufig als Sammelbegriff für Polymerdispersionen oder "emulsions" benutzt.

An der Gesamtheit aller Polymerklassen, die u.a. Polyethylen und Polystyrol enthalten, haben Dispersionen einen Anteil von 7 %. Diese entsprechen 10 Mio t 50 % iger wäßriger Polymerdispersion. Weit über 90 % der industriell erzeugten Polymerdispersionen werden durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Das Verfahren der Emulsionspolymerisation soll in den folgenden Kapiteln näher beschrieben werden.

Die Polymerdispersionen lassen sich in folgende Produktklassen aufteilen:

- Vinylacetate
- Styrol/Butadien
- Vinylester
- Acrylate
- Sonstige

Die Abbildung auf der nächsten Seite zeigt die prozentualen Anteile dieser Produktklassen:

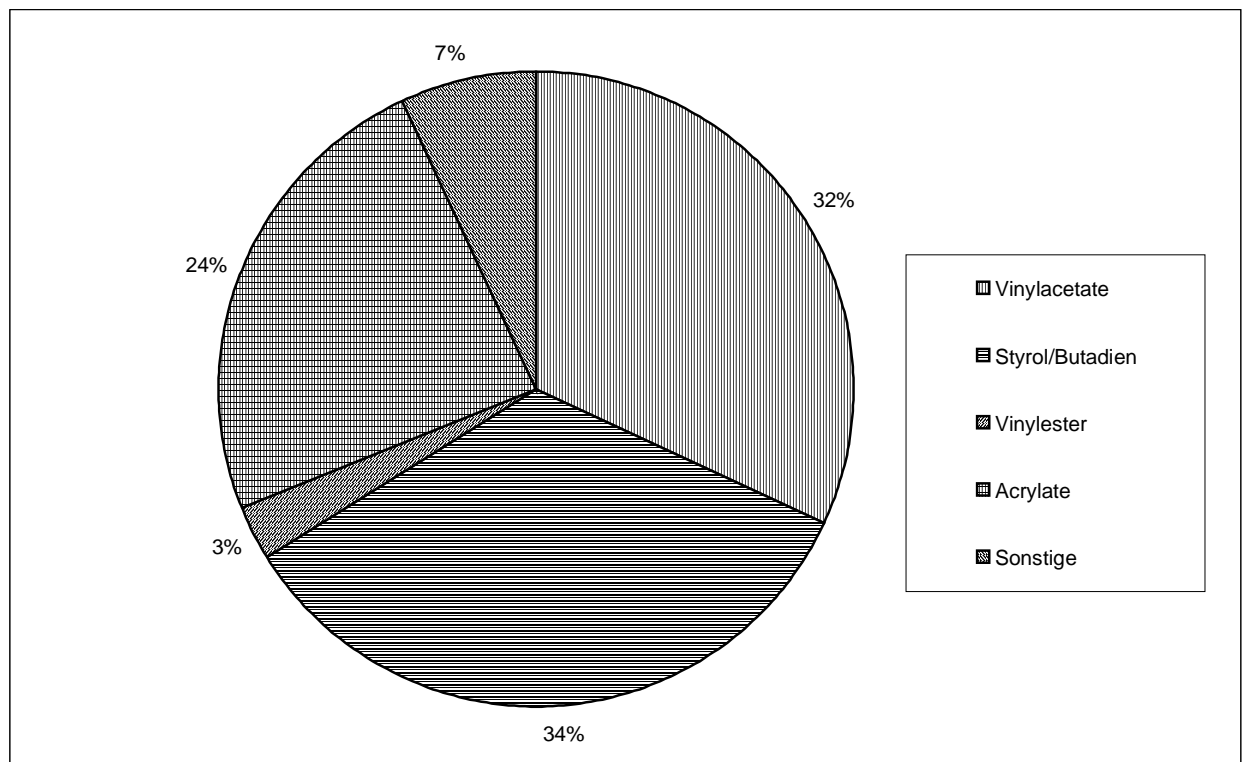
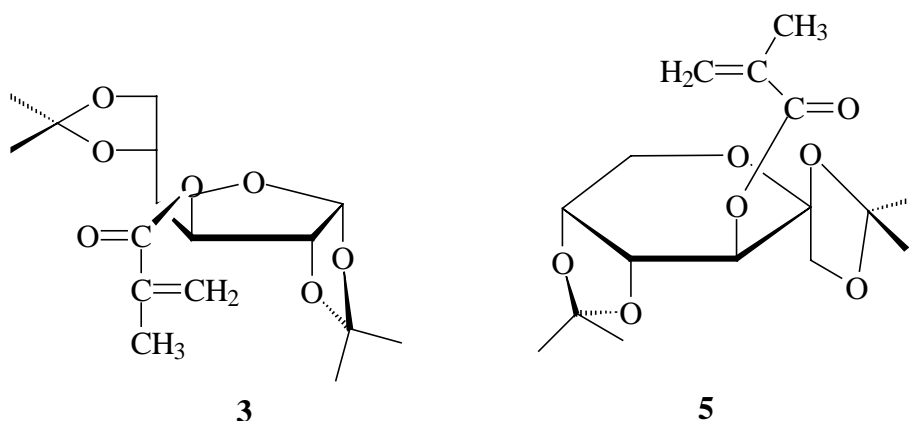


Abbildung 2-2: Polymerdispersionen nach Produktklassen<sup>[19]</sup>

Zu den Acrylaten, die einen Anteil von 24 % an den Polymerdispersionen haben, gehören auch die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere<sup>[20-22]</sup>, welche sich aber dadurch hervorheben, daß sie Saccharidgruppen enthalten.

## 2 Aufgabenstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Monomere sind praktisch wasserunlösliche *Vinyl-saccharide*. Sie sind so z.B. in organischen Lösungsmitteln oder in Emulsion polymerisierbar. In den folgenden Ausführungen wird die Polymerisation von zwei wasserunlöslichen Saccharidderivaten in Emulsion untersucht. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Copolymerisation in Emulsion von 1,2:5,6-di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methacryloyl-D-glucufuranose (MDG) (**3**) mit Butylacrylat (BA) gelegt. Ein kurzer Exkurs in die Emulsionscopolymerisation von 1,2:4,5-di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methacryloyl- $\beta$ -D-fructopyranose (3-MDF) (**5**) mit Ethylhexylacrylat (EHA) wird unternommen, um ein ähnliches System zu untersuchen.



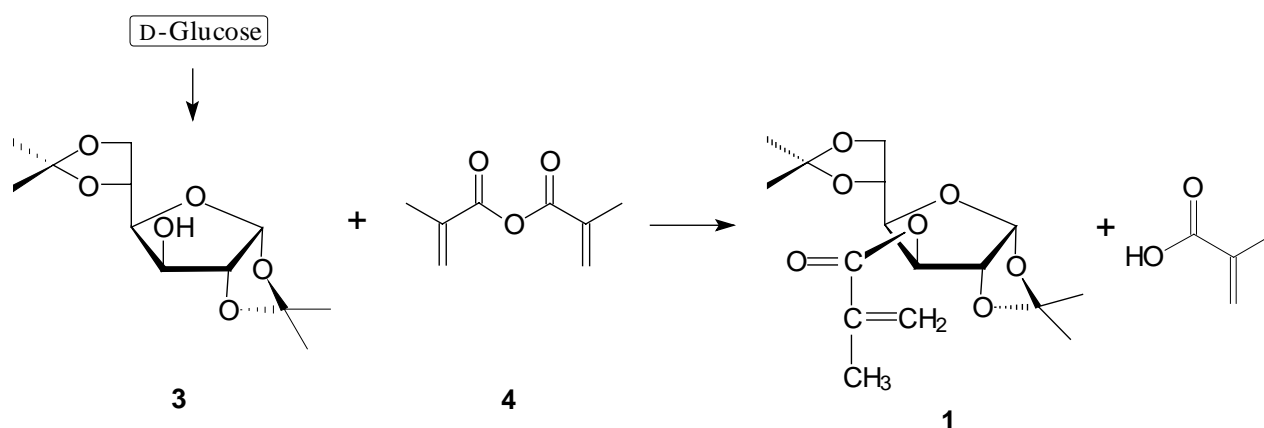
Im Vordergrund der experimentellen Untersuchung von (**3**) stehen die Kinetik der Homopolymerisation und der Copolymerisation mit Butylacrylat in Emulsion sowie die kolloidal-rheologischen Eigenschaften der Latices. Des weiteren werden die thermischen Eigenschaften der Copolymere in Bezug auf die Copolymerzusammensetzung untersucht.

### 3 Synthese der Monomere

Die Synthese von MDG und seiner Vorläuferverbindung, der "Diacetonglucose (DAG)" wurde bereits von VAN GRUNENBERG (DAG) 1938 und von BLACK (MDG) 1963 durchgeführt<sup>[23, 24]</sup>. Spätere Arbeiten von KOBMEHL 1986 verfeinerten die Synthese von MDG noch etwas<sup>[25]</sup>. Sie konnte im Rahmen dieser Arbeit noch optimiert werden.

Die Synthese von "Diacetonfructose (DAF)" wurde von BRADY 1970 genauer betrachtet, die Synthese der Zielverbindung MDF konnte wiederum von KOBMEHL und seiner Arbeitsgruppe 1988 gezeigt werden<sup>[26, 27]</sup>.

#### 3.1 Synthese von 1,2,5,6-di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methacryloyl-D-glucufuranose (MDG)



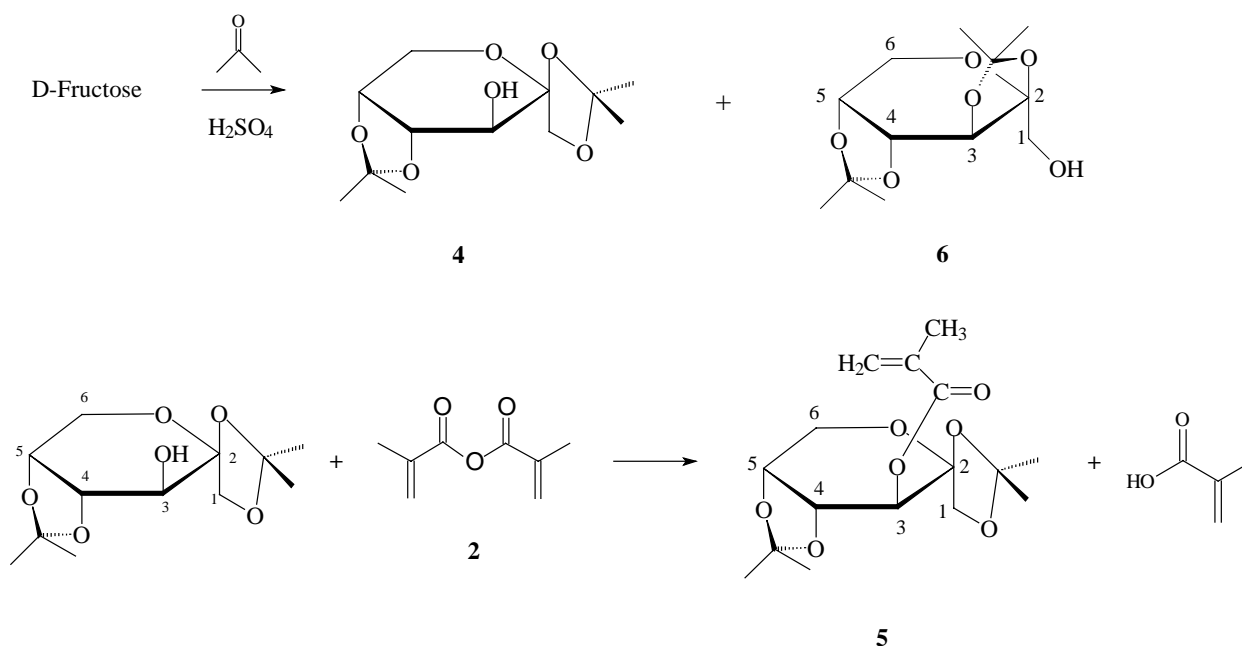
Als erstes wird auf die Synthese des wichtigsten Monomers, die 1,2,5,6-di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methacryloyl-D-glucufuranose (**3**) oder auch „Methacryldiacetonglucose“ (MDG), eingegangen:

Die 1,2,5,6-di-*O*-isopropyliden-D-glucufuranose (Diacetonglucose, "DAG") (**1**) wurde von Fluka bezogen. Sie kann auf klassischen Wege mit Hilfe von Schwefelsäure (4-5 % bezüglich Ansatz) mit Ausbeuten bis zu 75 % hergestellt werden<sup>[23]</sup>.

Die Synthese des MDG wurde erstmals 1963 von BLACK und DEWAR durchgeführt. Dieser Syntheseweg, welcher nicht weiter verfolgt wurde, ist der Umsatz von Diacetonglucose (**1**) mit Methacrylsäurechlorid in Gegenwart von Natriumhydrid in Ligroin mit Ausbeuten bis zu 70 %. Dabei ist der Einsatz von gefährlichen aber auch relativ teurem Natriumhydrid der Grund zur Ablehnung dieses Weges der Synthese<sup>[24]</sup>. 1986 beschäftigten sich KOBMEHL et al mit dieser Synthese mit dem Ziel, Hydrogele herzustellen. Dabei erhielten sie beim sirupösen

Produkt 80 % und beim kristallinen Produkt 75 % Ausbeute <sup>[25]</sup>. In letzteren Fall wurde Diacetonglucose (**1**) mit Methacrylsäureanhydrid (**2**) in Pyridin umgesetzt.

### 3.2 Synthese von 1,2,4,5-di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methacryl-oyl- $\beta$ -D-fructopyranose (3-MDF)



Die Darstellung von 3-MDF gelang in zwei Schritten. BRADY zeigte 1970 eine von ihm optimierte Methode zur Synthese des Vorproduktes, der 1,2,4,5-di-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose (3-DAF) (**4**). Dazu wurde D-Fructose mit katalytischen Mengen Schwefelsäure in Aceton umgesetzt. Es entstanden dabei stets geringe Anteile des isomeren Produkts 2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose (1-DAF) (**6**), welche durch gezielte Auswahl der Reaktionsbedingungen möglichst gering gehalten werden sollten. Es konnte das gewünschte Isomer mit 88 % Anteil hergestellt werden, so daß das andere Isomer nur mit 12 % vorhanden war und die weitere Synthese nicht störte. Die gesamte Ausbeute betrug in der Literatur 77 % <sup>[26]</sup>. Im zweiten Syntheseschritt wurde das zum größten Teil aus  $\alpha$ -DAF (**4**) bestehende Isomerengemisch ohne weitere Aufarbeitung der Aktivierung mit Methacrylsäureanhydrid (**2**) zugeführt. Das von KOBMEHL 1988 entwickelte Verfahren ist dem zur Darstellung von MDG sehr ähnlich, er erhielt das Produkt (**5**) in 47 % Ausbeute <sup>[27]</sup>.

## **4 Emulsionspolymerisation**

### **4.1 Theorie**

#### **4.1.1 Grundlagen**

Die Emulsionspolymerisation ist wie die Suspensionspolymerisation ein Verfahren in heterogener Phase. Die Polymerisation findet in den Mizellen statt und nicht in den Monomertröpfchen wie bei der Suspensionspolymerisation. Die Vorteile beider Verfahren gegenüber der homogenen Reaktion (Substanz- und Lösungspolymerisation) sind:

- kontrollierte Hitzeentwicklung bzw. keine Probleme bei der Wärmeabfuhr, Wasser führt Reaktionswärme gut ab
- Keine Viskositätssteigerung,
- Kein organisches Lösungsmittel notwendig.

Vor dem Start der Polymerisation wird eine Emulsion eines wenig wasserlöslichen Monomeren in Wasser aufgebaut. Die Emulsionspolymerisation kann mit oder ohne Zuhilfenahme eines ionischen oder nichtionischen Emulgators durchgeführt werden. In Anwesenheit von Emulgatoren bei einer Konzentration oberhalb der kritischen Micell Konzentration (KMK, CMC, siehe Kapitel 4.1.6) findet die Emulsionspolymerisation in den Mizellen statt. Dabei bildet der Emulgator Mizellen, die nur einen sehr kleinen Durchmesser ( je nach Tensid ca. 4 nm) besitzen und aus 50 bis 100 Tensidmolekülen aufgebaut sind. Sie können das Monomer einschließen und vergrößern so ihren Durchmesser um ca. 1 nm (Abb. 3).

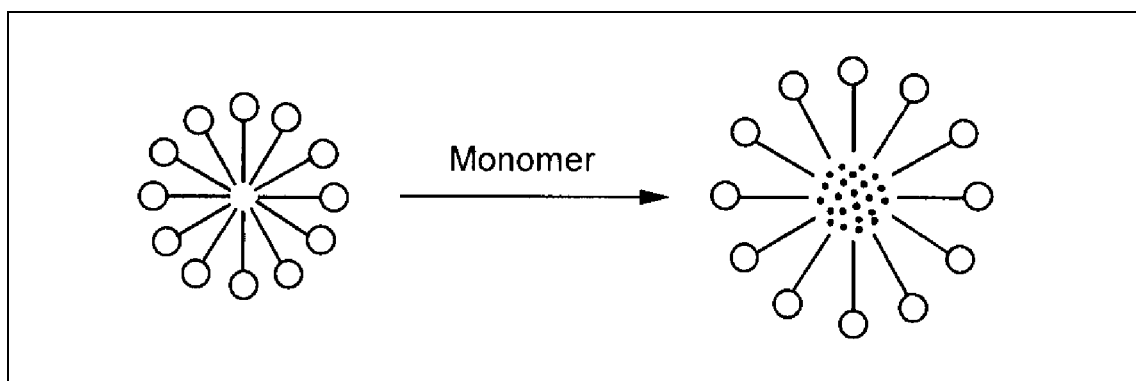


Abb. 3: Aufquellen einer Mizelle<sup>[28]</sup>.



Das überschüssige Monomer verbleibt dabei fein verteilt in Form kleiner Tröpfchen ( $\varnothing$  ca.  $1\ \mu\text{m}$ ) in der wässrigen Phase. Um sich die Größenverhältnisse in einer solchen Dispersion vorzustellen, zeigt die nächste Abbildung 4 einen Größenvergleich:

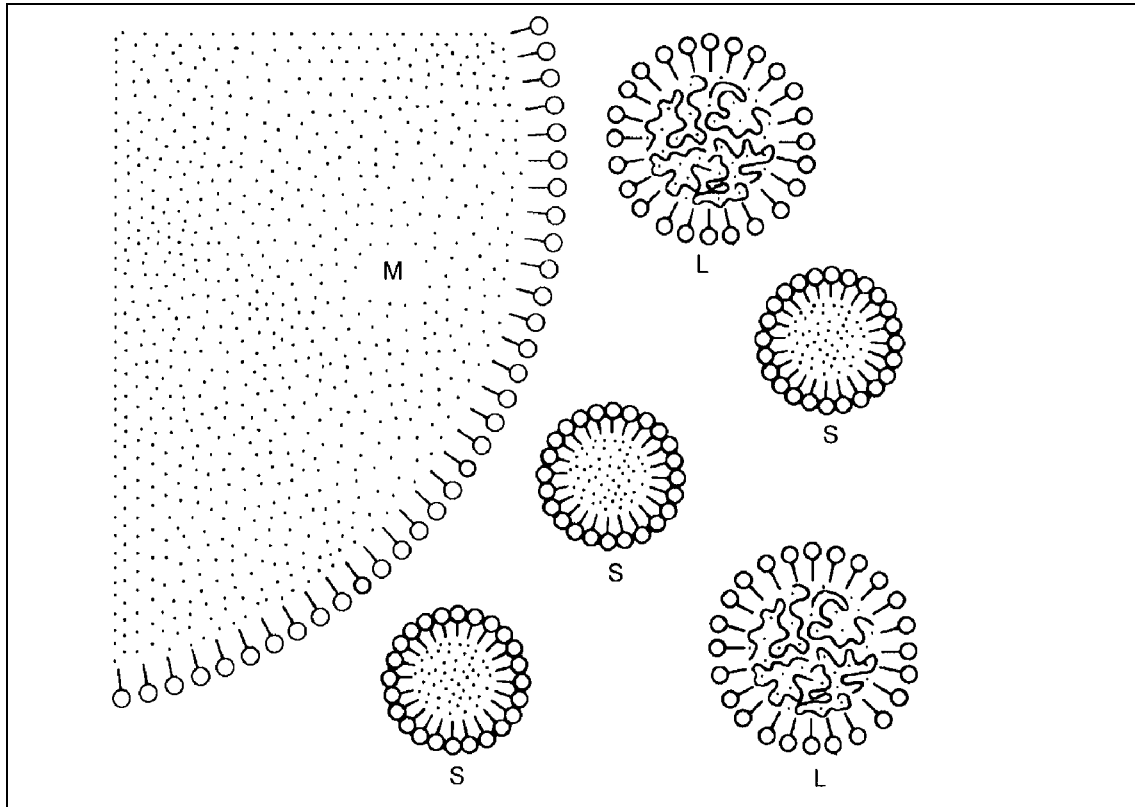


Abb. 4: Schematische Darstellung der verschiedenen Partikel bei der Emulsionspolymerisation (S = Monomerhaltige Seifenmizelle, L = Latexpartikel, M = Monomertropfen, • = Monomermolekül, O— = Tensidmolekül) <sup>[28]</sup>.

Der Bildungsmechanismus der Latexteilchen ist von der Wasserlöslichkeit der Monomere abhängig und durch mehrere Theorien erklärbar, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

Die Polymerisation wird in der Regel durch einen wasserlöslichen Initiator gestartet. Dabei kommen vor allem Peroxodisulfate zum Einsatz, auch Redoxsysteme sind bei niedrigen Temperaturen verwendbar. Die initiiierenden Radikale entstehen meistens in der wässrigen Phase und diffundieren von dort aus in die mit Monomeren angereicherten Mizellen, die Polymerisation wird dort ausgelöst. Da man von  $10^{21}$  Mizellen pro  $\text{dm}^3$  ausgeht, aber nur  $10^{13}$  bis  $10^{14}$  Monomertropfen pro  $\text{dm}^3$  Emulsion vorhanden sind, findet die Polymerisation folglich fast ausschließlich in den Mizellen statt.

Für die Kinetik bei gegebener Teilchenzahl gibt es mehrere Ansätze, die auf den nächsten

Seiten noch näher ausgeführt werden sollen. Sie unterscheiden sich unter anderem durch die mehr oder weniger ausgeprägte Fähigkeit der Radikale, die Latexpartikel wieder zu verlassen und in andere wieder eintreten können. Dafür ist die Häufigkeit der Kettenübertragungsreaktionen und wiederum der wasserlösliche Anteil der Monomere verantwortlich. Auch der TROMMSDORF-Effekt (Geleffekt) hat bei der Emulsionspolymerisation einen gewissen Einfluß. Er tritt vor allem unter den Bedingungen der Polymerisation in Substanz im Bereich hoher Umsätze auf, wie man sie in gewisser Weise in den Latexpartikeln auch vorfindet. Durch die hohe Viskosität innerhalb der Latexpartikel wird ein Abbruch durch Rekombination oder Disproportionierung wegen der geringen Kettenbeweglichkeit immer unwahrscheinlicher. Die Abbruchrate sinkt dadurch dramatisch. In Falle der Substanz- oder Lösungspolymerisation ist dieser Effekt mit einer schlechteren Wärmeabfuhr und einer unerwünschten und möglicherweise auch gefährlichen lokalen Wärmeentwicklung verbunden. Er ist daher dort zu vermeiden. Dieser thermische Effekt tritt innerhalb der Partikeln auch auf (jede Polymerisation ist exotherm) aber durch das wäßrige Medium ist eine sehr gute Wärmeabfuhr gewährleistet. Wie bereits erwähnt treten bei der Emulsionspolymerisation durch Exothermie bedingte Probleme wegen der geringen Viskosität der Latices bei gegebener guter äußerer Wärmeabfuhr (leistungsfähige Wärmetauscher) in den Hintergrund<sup>[28, 29]</sup>.

### 4.1.2 Verlauf der Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation lässt sich im Ablauf in drei Intervalle mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit einteilen. Sie lassen sich anhand der folgenden Abbildung darstellen. Vereinfacht werden die einzelnen Intervalle dem jeweils stattfindenden Prozeß zugeordnet:

- I. Nukleierung
- II. Teilchenwachstum
- III. Monomerenverarmung.

Die drei Intervalle sind in folgender Abbildung 5 als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen:

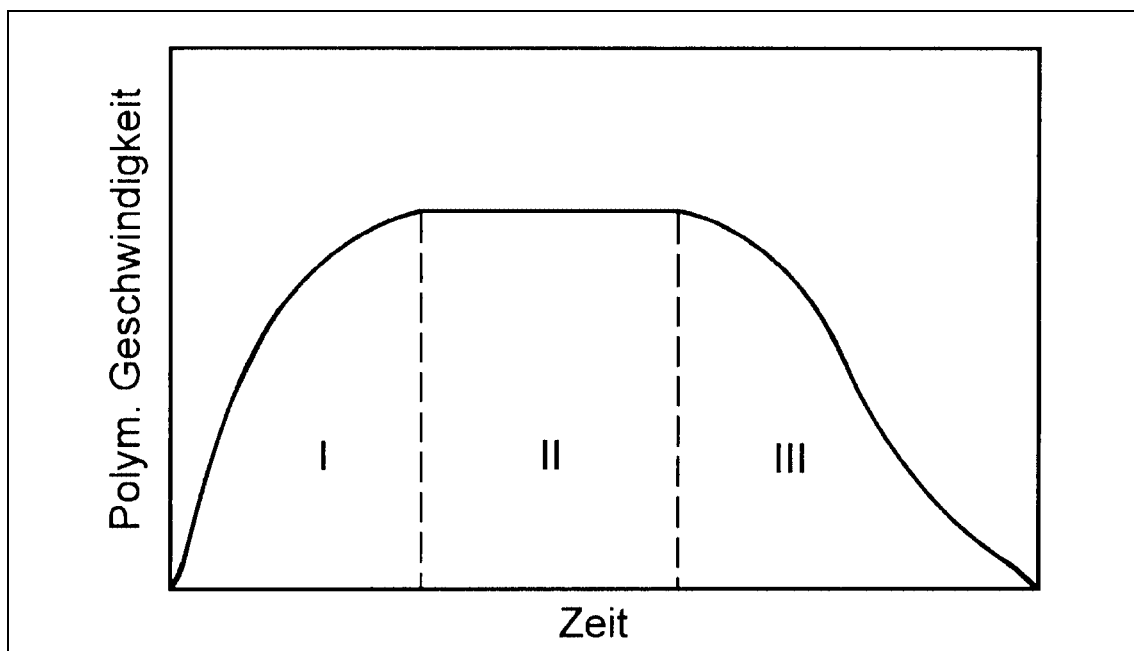


Abb. 5-1: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Geschwindigkeit der Polymerisation in Emulsion<sup>[28]</sup>.

Im ersten Intervall, welches als Teilchenbildungsperiode bezeichnet wird, ändert sich die Zahl der Partikel. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist dabei nicht konstant, sie steigt bis zu einem maximalen Wert an. Wenn dieser Wert erreicht ist (Intervall II), werden keine neuen Teilchen mehr gebildet und im idealen Fall bleibt die Zahl der Polymerpartikel und die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant. Es schließt sich Intervall III an, wo das restliche Monomer in den Partikeln verarmt, folglich nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab.

### 4.1.3 Mechanismen der Teilchenbildung

Die Bildung der Teilchen (Nukleierung) bei der Emulsionspolymerisation ist ein sehr komplexer Prozeß, welcher trotz intensiver Forschung bisher noch nicht vollständig geklärt ist. HARKINS schlägt 1947 die Mizellen als Ort der Nukleierung vor<sup>[30,31]</sup>. Dieser Schritt wurde als mizellarer Mechanismus der Nukleierung bezeichnet. Dabei bewirkt der Eintritt eines Radikals in eine Mizelle die Entstehung eines neuen Polymerpartikels. Eine Quantifizierung des Mechanismus der Teilchenbildung gelang 1948 SMITH und EWART. Sie stellten fest, daß die Teilchenbildung endet, sobald die Konzentration des gelösten Emulgators unterhalb der CMC abfällt. Das ist bedingt dadurch, daß die leeren Micellen sich auflösen und von der neu gebildeten Oberfläche der Polymerpartikel adsorbiert werden<sup>[32,33]</sup>. Monomere mit geringer Wasserlöslichkeit wie z.B. Styrol sind für solche Systeme gut geeignet, wo das Monomere teilweise in den Mizellen gelöst ist und der Emulgator eine niedrige CMC vorweist.

Bei anderen Monomer-Systemen treten aber große Abweichungen auf. So können auch stabile Polymerpartikel ohne Emulgatoren gebildet werden<sup>[34]</sup>. Es sprechen also mehrere Tatsachen gegen das Nukleierungsmodell von SMITH und EWART: Es werden Partikel gebildet, obwohl keine Mizellen vorhanden sind, vermehrt wasserlösliche Monomere entsprechen nicht der Theorie und die am Ende der Teilchenbildungsperiode vorhergesagte maximale Polymerisationsgeschwindigkeit wurde nur selten beobachtet.

Drei mögliche Mechanismen der Partikelbildung werden hier aufgeführt, wobei die letzte Theorie eine Mischung aus 1 und 2 ist:

1. Micellare Nukleierung nach SMITH-EWART
2. Homogene Nukleierung nach FITCH & TSAI
3. Koagulative Nukleierung nach GILBERT

Emulsionspolymerisationen können daher grob in zwei Kategorien eingeteilt werden; in Systeme mit einer Emulgatorkonzentration oberhalb der CMC und solche unterhalb der CMC einschließlich Systeme ohne Emulgator<sup>[39]</sup>:

- Nukleierungsmechanismus unterhalb der CMC (homogene Nucleierung):

Bei einer solchen Emulsionpolymerisation sind keine Mizellen präsent. 1971 wurde von FITCH und TSAI ein "homogenes Nukleierungsmodell" vorgeschlagen<sup>[35]</sup>, die Theorie der homogenen Nukleierung. Dabei sollen die Radikale in der wäßrigen Phase mit gelöstem Monomeranteil reagieren. Die dann einsetzende Polymerisation führt zu wachsenden Oligomerradikalen, welche dann bei Überschreiten einer kritischen Kettenlänge nicht mehr wasserlöslich

sind, das Wachstum abbrechen und als primäre oder precursor Partikel ausfallen. Diese an der Oberfläche des Polymerpartikels adsorbierten Kettenabbruchsprodukte (termination products) können als Emulgator fungieren und die Polymerpartikel stabilisieren. Der so in situ entstehende Emulgator kann, wenn seine Konzentration hoch genug ist, seine CMC erreichen. Der mizellare Mechanismus kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Folglich haben Parameter wie die Wasserlöslichkeit der Monomere und die Initiatorkonzentration einen starken Einfluß auf den Ablauf der Emulsionspolymerisation.

- Nukleierungsmechanismus oberhalb der CMC:

Dieser Mechanismus ist meistens sehr komplex, da Mizellen präsent sind. Es können alle drei Typen der Nukleierung (s.o.) gleichzeitig auftreten<sup>[40]</sup>, wobei der Mechanismus der mizellaren Nukleierung meistens dominiert. Bei Anwesenheit von Mizellen setzt sich das Polymerwachstum in der wäßrigen Phase nur fort, wenn ein Oligomer oberflächenaktiv wird. Auch Koagulation von neu entstehenden Partikeln findet statt. Die Bildung von neuen Partikeln hört dann auf, sobald die Gesamtzahl der Polymerpartikel ausreicht, um alle neu entstehenden Radikale abzufangen.

GILBERT schlug 1984 eine Verfeinerung dieser Theorien vor<sup>[36]</sup>. Die kolloidal instabilen Precursor-Partikel, welche nach Erreichen einer kritischen Kettenlänge ausfallen, koagulieren mit anderen Partikeln zu wachsenden Polymerpartikeln. Diese neuen Precursor-Partikel können dabei mit anderen vorhandenen größeren Precursor-Partikeln koagulieren bis eine ausreichende Ladung an der Oberfläche vorhanden ist, um die Partikel zu stabilisieren. Nun steigt die Monomerkonzentration durch Quellung in den Partikeln an. Die koagulierte Einheit ist nun ein stabiles Polymerpartikel, welches schnell wächst. Neuere Erkenntnisse von GILBERT und HANSEN (1992) durch Quantifizierung der Nukleierungsmodelle führten zu dem Ergebnis, daß in den meisten Fällen mizellare und homogene Nukleierung miteinander konkurrieren<sup>[37,38]</sup>.

Die Abbildung 5-2 auf der nächsten Seite zeigt die unterschiedlichen Bestandteile einer sich in Polymerisation befindlichen Emulsion aus submikroskopischer Sicht:

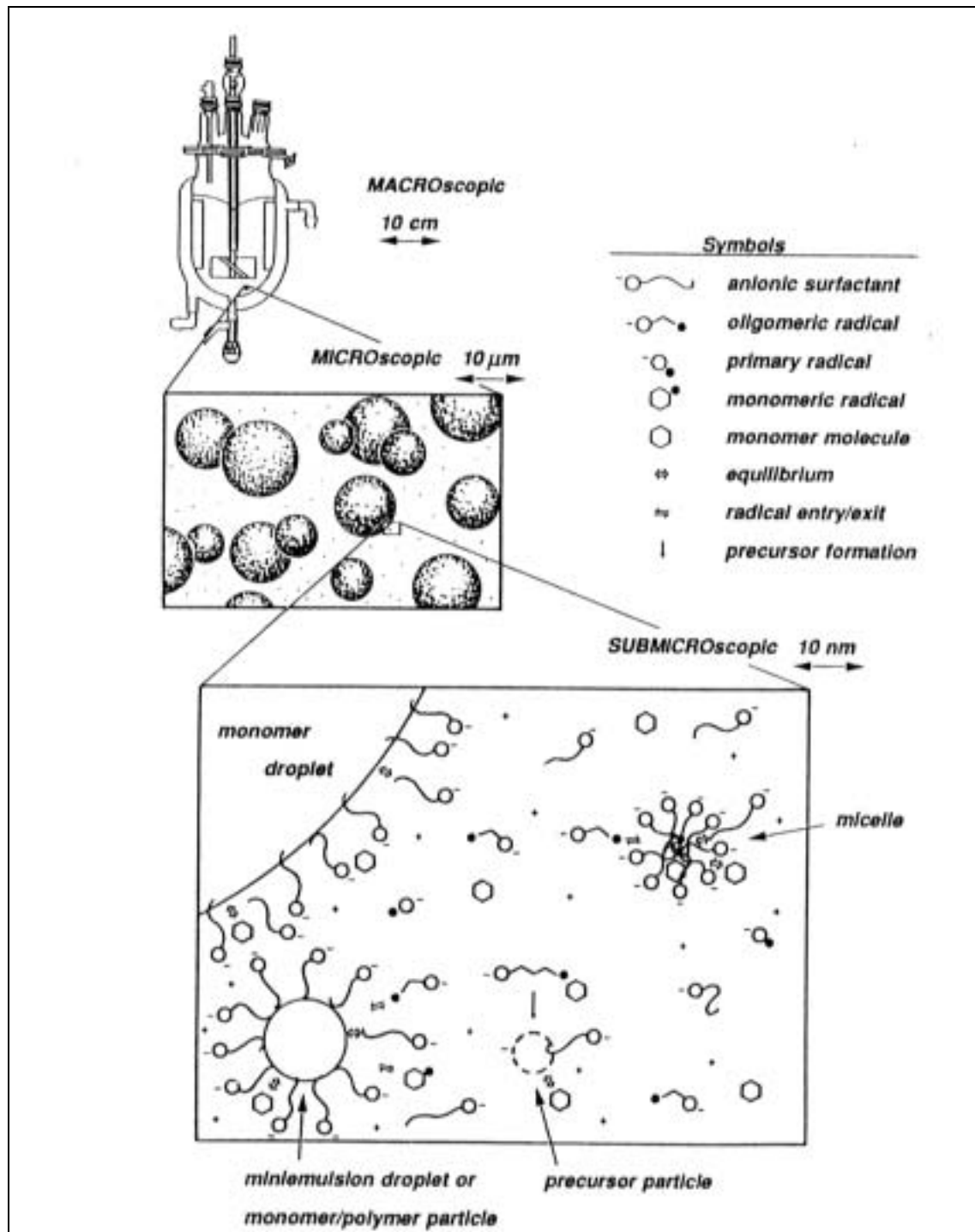


Abb. 5-2: Submikroskopischer Aufbau einer Emulsion wachsender Polymerpartikel<sup>[29]</sup>

Ein mathematisches Modell, welche die verschiedenen Mechanismen miteinander kombiniert, steht noch aus, und es ist für die Zukunft eine wichtige Aufgabe, ein solches zu entwickeln<sup>[41]</sup>.

#### 4.1.4 Kinetik des Partikelwachstums

Sind die gebildeten Partikel kolloidal gesehen stabil, so nehmen sie an den in Intervall II und III aufgeführten Prozessen teil. Die Kinetik wird hauptsächlich durch die Verteilung und den Austausch der Radikale über die verschiedenen Phasen bestimmt und kann damit nicht vereinfacht werden. Es gibt zahlreiche in der Literatur beschriebene Modelle<sup>[41-44]</sup>.

In Falle einer radikalischen Homopolymerisation im Batch-Verfahren gilt für die Geschwindigkeit der Polymerisation  $R_p$  pro Volumeneinheit:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R^\bullet] \quad (1)$$

wobei  $k_p$  die Kettenwachstumsgeschwindigkeitskonstante,  $[M]$  die Konzentration des Monomeren in den Teilchen und  $R^\bullet$  die Konzentration der Radikale ist.

Da die Polymerisation hauptsächlich in den Partikeln stattfindet, muß die Gleichung noch die Zahl der Partikel  $N_p$  pro Volumeneinheit, die Konzentration des Monomers  $[M]$  in den Partikeln und die durchschnittliche Zahl der Radikale pro Partikel  $\bar{n}$ . Mit der Avogadro-Konstante  $N_A$  ergibt sich folgende Gleichung:

$$R_p = \frac{k_p \bar{n} [M] N_p}{N_A} \quad (2)$$

Die Umsatzänderung abhängig von der Zeit  $x$  stellt folgende Gleichung dar:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p [M] N_p \bar{n}}{N_A n_{M0}} \quad (3)$$

wobei  $n_{M0}$  die Stoffmenge an zugesetzten Monomer pro Volumeneinheit ist. Die Gleichung (3) ist für die Intervalle II und III gültig. Für das erste Intervall müssen  $N_p$  und  $[M]$  durch  $N_p(t)$  und  $[M](t)$  ersetzt werden. Im Intervall II sind  $k_p$  und  $[M]$  annähernd konstant.

Der Wert für  $\bar{n}$  kann durch drei Vorgänge bestimmt werden:

- Absorption der Radikale von der wäßrigen Phase in die Partikel
- Desorption der Radikale aus den Partikeln
- Bimolekularer Abbruch in den Partikeln<sup>[20]</sup>

SMITH und EWART unterscheiden drei Fälle<sup>[29, 33]</sup>.

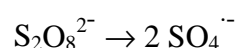
- Ist die Desorption der Radikale aus den Partikeln schneller als die Absorption in die Partikel, so entsteht ein Mangel an Radikalen innerhalb der Partikel. Folglich nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab.
- Sollte die Desorption und die Absorption der Radikale in die Partikel mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen, so ergibt sich bei einer hinreichend großen Zahl der Partikel ein halbes aktives Radikal pro Partikel ( $\bar{n} = 0,5$ ).
- Im Fall, daß die Absorptionsgeschwindigkeit größer als die der Desorption ist, akkumulieren die Radikale in den Partikeln und die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt zu.

#### 4.1.5 Initiatoren

Als Initiierung werden bei der Emulsionspolymerisation alle Prozesse bezeichnet, wo eine sich fortpflanzende Spezies am Ort der Polymerisation gebildet wird. Diesen Prozessen sind mehrere individuelle Schritte vorgeschaltet, welche folgendes beinhalten können:

- Bildung von Radikalen in der wäßrigen Phase durch beispielsweise chemische Reaktionen welche zugesetzte initiiierende Substanzen mit einschließen
- Reaktion mit Wassermolekülen, wobei andere Radikale gebildet werden
- Reaktion mit in der Wasserphase gelösten Monomeren, wobei wachsende oligomere Spezies gebildet werden
- Übertragung von Radikalen oder wachsenden oligomeren Spezies von der wäßrigen Phase in den Ort der Polymerisation
- Initiierung von wachsenden Species innerhalb des Ortes der Polymerisation

Am häufigsten kommen im Labor wie auch in der Industrie wasserlösliche Initiatoren in Form von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzen des Peroxodisulfats zum Einsatz. Oberhalb von pH 6 und bei einer Temperatur von 50°C zersetzen sich die Peroxodisulfate durch Bindungsbruch an der O—O-Bindung und es werden zwei identische Radikale gebildet:



Durch Anwesenheit von Wasser entsteht  $\text{HSO}_4^-$  welches den pH-Wert absenkt. Daher ist eine Pufferung von Vorteil, was letztendlich auch die Effizienz des Initiators erhöht.

Sollte die Polymerisation in einem niedrigeren Temperaturbereich stattfinden (<50°C), so sind Redoxsysteme zu verwenden. Als Beispiel sei hier Fe (II) und Cumolhydroperoxid erwähnt<sup>[20, 100]</sup>.



#### 4.1.6 Emulgatoren

Ein Emulgator (Tensid, *engl.: Surfactant*) ist ein Molekül mit einer polaren hydrophilen und einer unpolaren hydrophoben Gruppe. Die übergeordnete Bezeichnung derartiger Moleküle ist „Amphiphile Moleküle“. Sie sind in der Lage, sich an Grenzflächen zwischen Öl und Wasser anzulagern.

Per Definition sind Tenside *grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden* <sup>[78]</sup>.

Da die Beeinflussung der Oberflächenspannung temperatur-, druck- und vor allem konzentrationsabhängig ist, kann man für einen bestimmten Emulgator bei einer festgelegten Temperatur eine Konzentration ermitteln bei welcher die Oberflächenspannung von Wasser nicht weiter abnimmt. Diese Konzentration wird als die *kritische Micellkonzentration (KMK, CMC)* bezeichnet.

Neben der CMC gibt es noch ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung der Tenside, der HLB-Wert (**h**ydrophilic-**l**ipophilic **b**alance). Dieser dimensionslose Wert wird festgelegt in einer Skala zwischen 0 und 20. HLB-Werte zwischen 0 und 9 charakterisiert Emulgatoren, die öllöslich und damit hydrophob sind. Diese sind für die Stabilisierung von w/o-Emulsionen (water in oil) geeignet. Andererseits stehen HLB-Werte zwischen 11 und 20 für wasserlösliche hydrophile Emulgatoren, die zur Stabilisierung von o/w-Emulsionen in Frage kommen. Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 stehen in der Mitte dieser Skala und sind in beiden Phasen verteilt, so daß die hydrophile Gruppe (molare Masse  $M_H$ ) sich vollständig in der Wasserphase befindet während sich die hydrophobe Kohlenwasserstoffgruppe in der organischen Phase befindet. Im Idealfall wird der HLB-Wert eines Emulgators mit der molaren Masse  $M$  durch folgende Gleichung berechnet:

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M} \quad (3a)$$

Genauere Angaben zu der Berechnung dieses Wertes befinden sich in der einschlägigen Literatur <sup>[45a]</sup>.

Tenside erfüllen in der Emulsionspolymerisation drei Aufgaben: Stabilisierung der Monomertröpfchen, Bildung von Mizellen und Stabilisierung der wachsenden Polymerpartikel bis hin zum stabilen Endprodukt. Die Emulgatoren werden nach ihrer hydrophilen Gruppe eingeteilt:

- Anionische Emulgatoren,
- Kationische Emulgatoren,

- Nichtionogene Emulgatoren, wobei die hydrophile Gruppe aus nichtionischen Komponenten wie z.B. Polyolen, Saccharidderivaten oder Polyethylenoxid besteht.

### Anionische Emulgatoren

Anionische Tenside haben niedrige CMC-Werte und sind daher in der Lage, feinteilige Polymerdispersionen zu bilden. Sie stabilisieren diese elektrostatisch und sind dadurch empfindlich gegen Elektrolytzusatz und mechanische Belastung. Sie koagulieren meist vollständig bei Gefrierbelastung. Es ist deswegen vorteilhaft, anionische Tenside nicht als Alleinemulgator einzusetzen, sondern in Kombination mit nichtionogenen Tensiden.

Die wichtigsten anionenaktiven Emulgatoren lassen sich in Fettalkoholsulfate (FAS), Sekundäre Alkansulfonate (SAS), Alkylphenolethersulfate (AES) und Fettalkoholethersulfate (FES) einteilen. Die einzelnen Arten von Emulgatoren sollen hier näher erläutert werden:

Seit Beginn der technischen Emulsionspolymerisationen werden **Fettalkoholsulfate** als Emulgatoren verwendet. Da sie die Ausbildung besonders feinteiliger Polymerdispersionen begünstigen, kommen sie häufig in der Bauindustrie zum Einsatz. Ihr hohes Schaumvermögen bedingt ihren Einsatz bei der Herstellung von Polymerlatices, die für Schaumanwendungen vorgesehen sind. Ein weiterer Vorteil ist ihre gute biologische Abbaubarkeit. Auch ihr natürlicher Ursprung ist unter dem Aspekt nachwachsender Rohstoffe sehr vorteilhaft, sie werden durch Sulfatierung natürlicher Fettalkohole gewonnen.

In der Polymerisationsindustrie wird überwiegend das Natriumlaurylsulfat (SDS) verwendet, wobei die CMC der Fettalkoholsulfate mit steigender Länge der hydrophoben Kette abnimmt.

Die **Sekundären Alkansulfonate** werden aus linearen Paraffinen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation hergestellt. Es entstehen dabei Anteile an Di- und Polysulfonaten, die im Vergleich zu Fettalkoholsulfonaten eine Ausbildung von größeren Latexteilchen bewirken. So ermöglicht der Einsatz von abgetrennten Di/Polysulfonat-Fraktionen die gezielte Darstellung grobteiliger und besonders fließfähiger Latices.

Als hervorragende Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation sind die **Alkylphenolethersulfate** seit langen bekannt. Zur Herstellung von AES wird Phenol mit Oligomeren niedriger Olefine alkyliert und anschließend oxethyliert. Die so entstehenden Alkylphenolpolyglykolether bieten für das Sulfieragens die endständige OH-Gruppe und den aromatischen Ring (Kernsulfonierung). An welcher Stelle die Sulfatgruppe entsteht, hängt vom Sulfieragens ab. Der Anteil an Kernsulfonat im Emulgator beeinflusst stark das Polymerisationsverhalten und die anwendungstechnischen Eigenschaften der mit AES hergestellten Polymerdispersionen.

Nur bei einem bestimmten, eng festgelegten Kernsulfonatgehalt führen AES als Emulgatoren zur Bildung koagulatfreier, feinteiliger Latices. Oberhalb dieses optimalen Bereiches führt ein erhöhter Anteil an Emulgatormolekülen mit zwei hydrophilen Zentren zur Bildung grobteiliger Latices, unterhalb dieses Bereiches bewirkt ein Unterangebot an anionaktivem Emulgator und ein höherer Anteil an nichtionischen Emulgator einen ähnlichen Effekt.

Als Alternative zu den FAS bieten sich auch noch **Fettalkoholethersulfate** an. Sie unterscheiden sich von den FAS durch die zwischen Fettalkoholkette und Sulfatrest eingeschobene Polyglykolethergruppe, die eine deutlich verbesserte Löslichkeit in Wasser bewirkt. Sie sind wie die Laurylsulfate als Laurylethersulfat mit niedrigen Ethoxyierungsgrad sehr gute Schaumtenside. Die CMC sinkt im Bereich niedriger Ethoxyierungsgrade.

Die chemischen Strukturen der anionischen Tenside sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1: Beispiele zur chemischen Struktur von Aniontensiden<sup>[78]</sup>

Stoffklasse	Chemische Strukturformel
Salze von Carbonsäuren	
▷ Seifen	$R - COONa$
Salze von Sulfonsäuren	
▷ Alkylsulfonate	$R - SO_3Na$
▷ Alkylarylsulfonate	$R - \text{C}_6\text{H}_4 - SO_3Na$
Salze von sauren Schwefel- säureestern	
prim. und sek. Alkohole	
▷ Alkylsulfate	$R - O - SO_3Na$
▷ Alkylpolyglycoethersulfate	$R - O - (CH_2 - CH_2 - O)_x - CH_2 - CH_2 - O - SO_3Na$
▷ Alkylphenolpolyglykol- ethersulfate	$R - \text{C}_6\text{H}_4 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_x - CH_2 - CH_2 - O - SO_3 - Na$

### Kationische Emulgatoren

Kationisch stabilisierte Polymerdispersionen werden in der Lederindustrie, in der Textil- und Papierindustrie oder auch in der Bauindustrie eingesetzt. Die kationische Ladung kann z.B. durch Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Trialkylammonium-Verbindungen in Gegenwart nichtionischer Tenside erhalten werden. Auch die Polymerisation in Gegenwart kationischer Emulgatoren wie Fettaminen oder quartärer Ammoniumverbindungen bewirkt den gleichen Effekt.

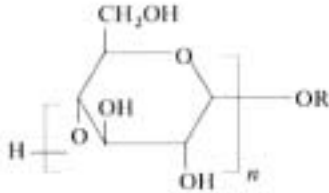
### Nichtionische Emulgatoren

Diese Emulgatoren müssen generell in relativ hoher Konzentration eingesetzt werden, um stabile Dispersionen zu erhalten. Folglich werden sie bei Emulsionspolymerisationen überwiegend entweder in Kombination mit Schutzkolloiden oder mit anionaktiven Emulgatoren verwendet. In Kombination mit letzteren führen sie zu einer Verringerung der Ladungsdichte an der Teilchenoberfläche. Durch ihre Elektrolytempfindlichkeit wirken sie chemisch stabilisierend und leisten, besonders bei langen hydrophilen Ketten im Tensidmolekül, einen bedeutenden Beitrag zur sterischen Stabilisierung der Latex-Teilchen. Als klassische nichtiono-

gene Emulgatoren werden Polyglykolether von Fettalkoholen oder von Alkylphenolen eingesetzt. Die in jüngerer Zeit erfolgte Diskussion über die Problematik der Alkylphenole hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit hat zu einer Verdrängung dieser Substanzklasse aus den Wasch- und Reinigungsmitteln, aber auch aus dem Bereich der technischen Emulsionspolymerisation geführt<sup>[45]</sup>.

Die chemischen Strukturen der nichtionischen Tenside sind in Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2: Beispiele zur chemischen Struktur von Nichtionischen Tensiden<sup>[78]</sup>

Stoffklasse	Chemische Strukturformel
Alkylpolyglycolether	$R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2OH$
Alkylphenolpolyglycolether	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-OH$
Acylpolyglycolether	$R-COO-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2OH$
Oxethylierte Sulfonsäureamide	$R-SO_2NH-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2OH$
Oxethylierte Carbonsäureamide	$R-CONH-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2OH$
Alkylpolyglycoside	

#### 4.1.7 Weitere Zusatzstoffe

##### Elektrolyte:

Häufig werden Elektrolyte zugesetzt. Sie haben den Zweck, den pH-Wert zu kontrollieren um z.B. Hydrolyse des Emulgators zu verhindern oder die Effizienz des Initiators zu erhöhen. Elektrolyte haben Einfluß auf die Partikelgrößenverteilung und die Koagulation der Partikel.

##### Regler:

Bei der Emulsionspolymerisation entstehen häufig unpraktikabel hohe Molmassen. Um diese zu kontrollieren, werden Regler (Kettenübertragungsreagenzien) zugesetzt. Es handelt sich dabei meistens um Mercaptane. Sie werden zusammen mit den Monomeren zugesetzt.

#### 4.1.8 Einfluß verschiedener Variablen auf die Parameter der Emulsionspolymerisation

Die wichtigen kolloidalen Eigenschaften wie Zahl der Partikel und die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, aber auch der Polymerisationsgrad und die Polymerisationsgeschwindigkeit lassen sich durch Variation der Konzentrationen der Emulgators und des Initiators sowie der Temperatur einstellen. Letztendlich hat auch das Flottenverhältnis Monomeres/Wasser einen gewissen Einfluß. Die Zusammenhänge werden in der folgenden Tabelle deutlich gemacht<sup>[29]</sup>.

Tabelle 3: Einfluß verschiedener Variabler bei der Emulsionspolymerisation im Falle Styrol

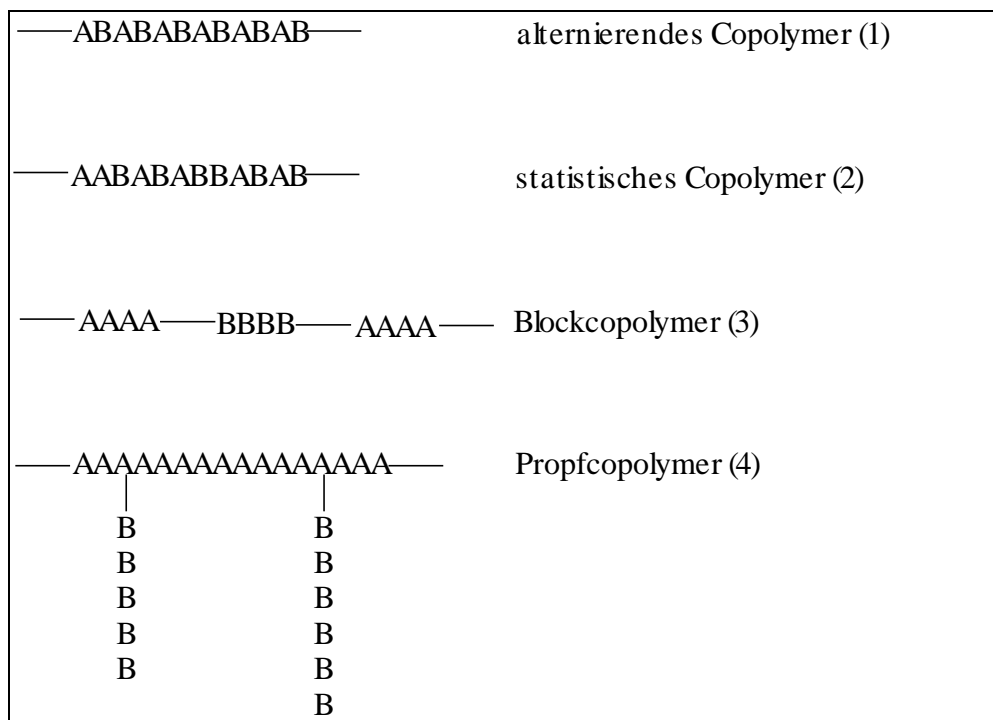
Erhöhung von:	Zahl der Partikel $N_P$	Polymerisationsgeschwindigkeit $R_P$	Polymerisationsgrad $P_n$	Partikelgröße	Partikelgrößenverteilung
Emulgatorkonzentration [E]	↑ $\sim [E]^{0,6}$	↑ $\sim [E]^{0,6}$	↑ $\sim [E]^{0,6}$	↓	breiter
Initiatorkonzentration [I]	↑ $\sim [I]^{0,4}$	↑ $\sim [I]^{0,4}$	↓ $\sim [I]^{-0,6}$	↓	enger
Flottenverhältnis Monomeres/Wasser				↑	enger
Temperatur	↑	↑	↓	↓	enger

## 4.2 Copolymerisation in Emulsion

### 4.2.1 Theorie der radikalischen Copolymerisation

Unter Copolymerisation werden alle Polymerisationen zusammengefaßt, wo mehr als ein Monomer zum Einsatz kommt und die Makromoleküle des entstehenden Copolymeren sich aus den beteiligten Monomeren aufbauen<sup>[46]</sup>. Die am besten untersuchten Systeme sind Copolymere aus **zwei** verschiedenen Monomeren. Obwohl auch Copolymere aus drei oder mehr verschiedenen Monomeren möglich sind, beschränkt man sich der Einfachheit halber in der Technik auf Systeme aus maximal drei Monomeren (Terpolymere)<sup>[47]</sup>.

Im Falle zweier unterschiedlicher Monomere sind folgende Typen von Copolymeren möglich:

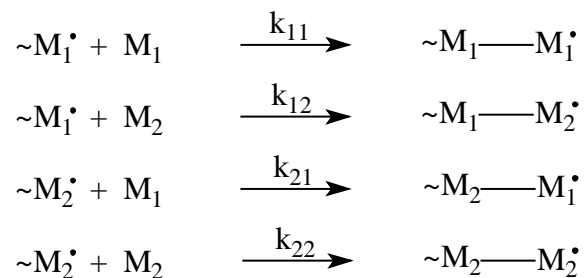


In der resultierenden Kette kann die Aneinanderreihung der beiden streng alternierend (1), wahllos (statistisch) (2) oder in Form von Segmenten (Blöcken) (3) erfolgen. Radikalische Copolymerisationen ergeben meistens statistische Copolymere (2). Auch können auf einer statistisch aus beiden oder aus dem Monomer A aufgebauten Hauptkette Seitenzweige aus dem Monomeren B aufgepfropft sein (4).

Die Tatsache, daß es Monomere gibt, welche sich gut homopolymerisieren lassen aber nicht viel Neigung zur Copolymerisation zeigen und es umgekehrt auch nicht homopolymerisierbare Monomere gibt, wie z.B. Maleinsäureanhydrid, erfordert eine schematische Einordnung der Monomere. Sie würden sich so besser untereinander vergleichen lassen. Ein solches Schema existiert und nimmt sich Copolymerisationsparameter zur Hilfe.

#### 4.2.2 Copolymerisationsparameter

Bei der Copolymerisation von zwei Monomeren sind vier verschiedene Wachstumsmechanismen möglich<sup>[48]</sup>. Das Monomere  $M_1$  oder  $M_2$  kann mit einer Polymerkette reagieren, deren wachsendes Kettenende aus dem Monomeren  $M_1$  oder  $M_2$  gebildet wird:



$k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktionen. Der erste Index gibt die Art des aktiven Kettenendes, der zweite Index die des anzulagernden Monomeren an.

Die Wachstumsreaktionen werden bei relativ großen kinetischen Kettenlängen geschwindigkeitsbestimmend. Wie bei der Homopolymerisation kann ein quasistationärer Zustand eintreten, bei dem die Zahl der je Zeiteinheit gebildeten und verschwindenden Radikale gleich ist. Das Bodensteinsche Quasi-Stationaritätsprinzip ist im Bereich niedriger Umsätze (< 10%) auf die meisten Polymerisationen anwendbar.



In diesen Bereich ist es dann möglich, das Verhältnis des Verbrauchs der beiden Monomeren, das molare Einbauverhältnis  $m_1/m_2$  im Copolymeren, durch eine Copolymerisationsgleichung zu beschreiben:

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 \cdot [M_2]} = \frac{m_1}{m_2} \quad (4)$$

$[M_1]$  und  $[M_2]$  sind die molaren Konzentrationen der Monomeren im Ansatz (Feed), die Parameter

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

werden als Copolymerisationsparameter bezeichnet. Dabei ist  $r_1$  die Reaktivitätsrate von Monomer 1 bezüglich Monomer 2 und  $r_2$  die Reaktivitätsrate von  $M_2$  bezüglich  $M_1$ .

Auf den ersten Blick wirkt sich das Mischungsverhältnis der zur Copolymerisation eingesetzten Monomeren direkt auf die Zusammensetzung des entstehenden Copolymeren aus.

Es gibt aber weitere Faktoren, welche die Copolymerenzusammensetzung anders ausfallen lassen als sie ursprünglich durch die Zusammensetzung des verwendeten Monomerengemisches geplant war. Dabei sind die Parameter  $r_1$  und  $r_2$  entscheidend. Sie stellen Verhältnisse von Reaktionsgeschwindigkeiten dar und drücken die Neigung der wachsenden Ketten, das gleiche oder das andere Monomere anzulagern, aus.

Das Produkt der Copolymerisationsparameter  $r_1 \cdot r_2$  läßt Rückschlüsse über die strukturelle Zusammensetzung des Copolymeren zu:

Werte von  $r_1$  und  $r_2$  nahe eins bedeuten, daß ein bestimmtes Kettenende statistisch etwa gleich häufig Moleküle beider Monomere addiert. Daraus resultiert dann das Produkt  $r_1 \cdot r_2$ .

Ist dieses gleich eins, so hat man eine *ideale (statistische) Copolymerisation mit Azeotrop*<sup>[49]</sup>.

Sollte sich z.B.  $M_2$  nicht an die wachsende Kette mit  $M_2$  als Endglied anlagern, ist  $r_2$  gleich null, folglich ist das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  auch gleich Null. Das Monomer  $M_2$  wäre in diesen Fall nicht homopolymerisierbar. Dies gilt z.B. für Maleinsäureanhydrid. Es resultieren dann meistens unabhängig vom eingesetzten Comonomeren bevorzugt alternierende Copolymere mit fast äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten. Haben beide Monomere keine Neigung zur Homopolymerisation, sind sowohl  $r_1$  als auch  $r_2$  gleich null und es entstehen streng alternierend aus  $M_1$  und  $M_2$  aufgebaute Copolymere. Reale Copolymerisationen ergeben Werte für das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  zwischen eins für die ideale statistische Copolymerisation und null für die ideal alternierende Copolymerisation.

Die Copolymerisationsparameter lassen sich experimentell anhand von Copolymerisationskurven graphisch und numerisch bestimmen. Dazu gibt es mehrere Methoden, wovon hier einige näher betrachtet werden sollen<sup>[50]</sup>:

#### Schnittpunktmethode von LEWIS-MAYO<sup>[52]</sup>

Die Copolymerisationsgleichung (4) wird nach  $r_2$  aufgelöst und man erhält folgende Beziehung:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left( \frac{d(M_2)}{d(M_1)} \left( 1 + \frac{r_1(M_1)}{M_2} \right) - 1 \right) \quad (5)$$

Durch Variation von  $r_1$  erhält man in einem  $r_2/r_1$ -Diagramm für verschiedene Wertepaare von  $M_1$  und  $M_2$  eine Schar von Geraden, die sich alle in einem Punkte schneiden. In diesen Bereich haben die entsprechenden Wertepaare von  $M_1$  und  $M_2$  die gleichen  $r_1$ - und  $r_2$ -Werte. Da diese Methode nicht exakt ist und die graphische Darstellung sehr aufwendig, wurden bessere Methoden entwickelt.

#### Linearisierung der Copolymerisationsgleichung von FINEMAN und ROSS<sup>[53]</sup>

Die Monomerenverhältnisse im Feed und Copolymer werden durch folgende Terme vereinfacht:

$$x = \frac{M_1}{M_2} \qquad y = \frac{m_1}{m_2} \quad (6)$$

Mit diesen Termen läßt sich die Copolymerisationsgleichung (4) umformen zu:

$$y = x \frac{r_1 x + 1}{r_2 + x} \quad (7)$$

Zwecks graphischer Auftragung wird Gleichung (7) linearisiert:

$$\frac{x}{y}(y-1) = r_1 \frac{x^2}{y} - r_2 \quad (8)$$

Die Auftragung von Gleichung (8) liefert eine Gerade mit der Steigung  $-r_1$  und dem Achsenabschnitt  $r_2$  oder umgekehrt mit  $-r_2$  als Steigung und  $r_1$  als Achsenabschnitt. Beide Varianten ergeben unterschiedliche Werte für die Reaktivitätsraten  $r_1$  und  $r_2$ . Diese Auftragung wird als FINEMAN-ROSS-AUFTRAGUNG bezeichnet.

#### Lineare Methode nach KELEN-TÜDÖS<sup>[54-58]</sup>

Diese relativ neue Methode erlaubt es, die beiden Reaktivitätsraten  $r_1$  und  $r_2$  einfach graphisch zu bestimmen und gleichzeitig deren Verwendbarkeit in der Copolymerisationsgleichung (4) für das jeweilige System zu überprüfen.

Durch Vereinfachung der Gleichung (8) mit

$$G = \frac{x}{y}(y-1) \quad \text{und} \quad F = \frac{x^2}{y} \quad (9)$$

kommt man durch Gleichung (7) zu folgender Beziehung:

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (10)$$

Da man durch unterschiedliche Auftragung verschiedene Werte für  $r_1$  und  $r_2$  erhält, führten KELEN und TÜDÖS, um dieses zu vermeiden, eine willkürliche Konstante  $\alpha$  ein ( $\alpha > 0$ ). Dieser Parameter sorgt für eine optimale, gleichmäßige und symmetrische Verteilung der experimentellen Daten. Das bedeutet, daß eine umgekehrte Indizierung der Monomere keine Änderung der Parameter ergibt. Sie ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\alpha = \sqrt{F_m \cdot F_M} \quad (11)$$

wobei  $F_m$  der niedrigste und  $F_M$  der höchste Wert von  $F$  ist. Die Konstante  $\alpha$  wird in die Gleichung (10) eingeführt:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (12)$$

Die Gleichung (12) wird durch

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (13)$$

zu folgenden Ausdruck vereinfacht:

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (14)$$

bzw.:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (15)$$

Durch graphische Darstellung von  $\eta = f(\xi)$  erhält man eine Gerade zwischen 0 und 1, deren Extrapolation mit  $\xi = 0$  direkt zu  $\frac{(-r_2)}{\alpha}$  und mit  $\xi = 1$  zu  $r_1$  führt. Die graphische Auftragung der Funktion  $\eta = f(\xi)$  kann zur Deutung der experimentellen Daten herangezogen werden. Sie kann folgende Verläufe annehmen:

**-linear:** das Copolymerisationssystem kann durch die klassische Copolymerisationsgleichung (4) beschrieben werden.

**-nicht streng linear:** die Daten sollten vorsichtig zur quantitativen Analyse herangezogen werden.

**-Kurve:** die klassische Copolymerisationsgleichung (4) kann das System nicht beschreiben.

**-kein eindeutiger Verlauf (weder Linie noch Kurve):** die ermittelten Daten können zur Beschreibung und Analyse des Systems nicht benutzt werden. Das Experiment muß wiederholt werden mit der Fragestellung, ob überhaupt eine Copolymerisation stattgefunden hat.

Die Tabelle 4 enthält einige häufig eingesetzte Monomerenpaare, sortiert nach der Größe ihres Produktes  $r_1 \cdot r_2$ . Links stehen Monomere mit elektronenliefernden Gruppen, während nach rechts hin der Einfluß elektronenziehender Gruppen zunimmt. Diese Tendenz soll zur Betrachtungsweise des Q und e-Schemas führen<sup>[59]</sup>.

Tabelle 4: Copolymerisationsparameter industriell häufig verwendeter Monomere

<b>Butadien</b>							
1,08	<b>Styrol</b>						
	0,55	<b>Vinylacetat</b>					
0,31	0,34	0,39	<b>Vinylchlorid</b>				
0,19	0,24	0,3	0,5	<b>Methyl-methacrylat</b>			
0,1	0,16	0,1	0,86	0,61	<b>Vinyliden-chlorid</b>		
0,08	0,02	0,25	0,07	0,24	0,34	<b>Acrylnitril</b>	
	0	0,0004	0,002	0,12	0	0	<b>Maleinsäureanhydrid</b>

Die Betrachtungsweise durch die Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  ist nicht verallgemeinbar. Sie ist stets auf das System eines bestimmten Monomerenpaares und deren spezielle Wechselwirkungen untereinander beschränkt. Optimal wäre eine Konstante, die jedem Monomer individuell zuzuordnen ist. Sie müßte von der Molekülstruktur abhängig aber vom System eines Comonomerenpaares unabhängig sein.

Die Lösung dieses Problems fanden ALFREY und PRICE<sup>[60]</sup> im Q und e-Schema. Dieses ermöglichte eine Zuordnung für jedes einzelne copolymerisierbare Monomer. Beim Betrachten der Tabelle 4 erkennt man den Einfluß elektronenliefernder bzw. elektronenziehender Effekte auf das Produkt der Copolymerisationsparameter, welche mit Polarität und Resonanzstabilisierung der reagierenden Monomere zusammenhängen. Diese beiden Größen bestimmen die Aktivierungsenergie  $E_{12}$  in der Arrheniusgleichung für die Wachstumsreaktion:

$$k_{12} = A_{12} \cdot e^{-\frac{E_{12}}{R \cdot T}} \quad (16)$$

Index 1: Polymerradikal;

Index 2: Monomer;

A: Arrheniuskonstante

Der Ausdruck im Exponenten lässt sich bei konstanter Temperatur in folgende Anteile zerlegen:

- Resonanz beim Polymerradikal ( $p_1^\bullet$ ) und beim Monermolekül ( $q_2$ )
- elektrostatische Wechselwirkungen der Ladungen beim Polymerradikal ( $e_1^\bullet$ ) und beim Monomeren ( $e_2$ )

Eingesetzt in die Gleichung (16) ergibt das:

$$k_{12} = A_{12} \cdot e^{-p_1^\bullet + q_2 + e_1^\bullet \cdot e_2} \quad (17)$$

Die Arrheniuskonstante  $A$  kann als vom Monomer unabhängig betrachtet werden, die Größen ( $p_1^\bullet$ ) und ( $q_2$ ) in den Exponenten können daher mit der Aktionskonstanten zu den neuen Größen  $P_1$  und  $Q_2$  zusammengefasst werden und man erhält aus Gleichung (17) bei gleich großen Ladungen beim Radikal und beim Monomeren folgenden Ausdruck:

$$k_{12} = P_1 \cdot Q_2 \cdot e^{-e_1 \cdot e_2} \quad (18)$$

Bei der radikalischen Polymerisation wird so zu jeden Monomeren ein  $Q$ -Wert (Resonanzterm) und ein  $e$ -Wert (Polaritätsterm) zugeordnet.

Voraussetzung zur Berechnung der  $Q$ - und  $e$ -Werte eines bestimmten Monomeren ist die Kenntnis der Werte eines anderen Monomers. Als „Bezugsmonomer“ wurde Styrol gewählt, weil es mit vielen Monomeren copolymerisiert. Der  $Q$ -Wert des Styrols wurde willkürlich gleich eins gesetzt, der  $e$ -Wert als -0,80 angesetzt. Umfangreiche Tabellen über die Copolymerisationsparameter zahlreicher Monomerenpaare gibt es in der Literatur<sup>[61,62]</sup>.

Dank des  $Q$ - und  $e$ -Schemas kann man bei noch nicht untersuchten Monomerenpaaren die Copolymerisationsparameter anhand experimenteller Daten abschätzen. Es ist so eine Beurteilung der Copolymerisierbarkeit eines Monomeren vor dem Experiment möglich, das kann durchaus Zeit und Kosten sparen.

Zwei Grundregeln sind dabei zu beachten<sup>[63]</sup>:

- Monomere mit sehr verschiedenen  $Q$ -Werten können nicht copolymerisieren
- sind die  $Q$ -Werte zweier Monomere in etwa gleich, führen gleiche  $e$ -Werte zu idealazeotropen (statistischen), sehr unterschiedliche  $e$ -Werte zu alternierenden Copolymeren

### 4.2.3 Abweichung der Monomerzusammensetzung bei der Copolymerisation in Emulsion (Composition Drift)

Innerhalb des Systems der Copolymerisation in Emulsion kommt es zu abweichenden chemischen Zusammensetzungen zwischen dem Monomerenfeed (Verhältnis der Monomeren im Ansatz) und der sich bildenden Copolymere. Zusammen mit der breiten statistischen Verteilung um die durchschnittliche chemische Zusammensetzung ist dieses Phänomen verantwortlich für die chemische Heterogenität der gebildeten Copolymere. Es ist eine Konsequenz des Unterschiedes zwischen der augenblicklichen Copolymerzusammensetzung und der Zusammensetzung des gesamten Monomerenfeeds während der Polymerisation. Die Größe dieser Abweichung wird durch die Reaktivitätsraten der einzelnen Monomere und durch das Monomerenverhältnis am Ort der Polymerisation in den Partikeln bestimmt. Die unterschiedliche Verteilung der Monomere in den Polymerpartikeln, Monomertröpfchen und in der wässrigen Phase spielt dabei eine wichtige Rolle. Ist das reaktivere Monomer das weniger wasserlösliche, so ist die abweichende chemische Zusammensetzungen zwischen dem Monomerenfeed und dem sich bildenden Copolymeren größer, sollte aber das reaktivere Monomer sich als das besser wasserlösliche herausstellen, so fällt die Abweichung geringer aus<sup>[64]</sup>.

Um eine Copolymerisation in Emulsion optimal zu kontrollieren, müssen die Reaktivitätsraten und die Verteilung der Monomere auf die verschiedenen Phasen bekannt sein. Die Kenntnis der Wasserlöslichkeiten der Monomere ist daher Grundvoraussetzung. Sie sind z.B. im *Polymer Handbook* aufgeführt, welches ein sehr hilfreiches Nachschlagewerk für den Polymerchemiker ist<sup>[65]</sup>.

Das Verfahren, mit dem die Emulsionspolymerisation durchgeführt wird, hat maßgeblichen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Copolymere, insbesondere die Verteilung der Monomere im Copolymer. Vor allem beim Batch-Verfahren erhält man oft bimodale Verteilungen bei der Zusammensetzung des Copolymers. Sie hängt vor allem vom Verhältnis Monomer/Wasser ab<sup>[64,66,67]</sup>. Beim halbkontinuierlichen Verfahren erhält man homogenere Copolymere (s.u.). Durch differentielle thermische Analyse (DSC) und Transmissionselektronenmikroskopie, kombiniert mit Kontrastierung bestimmter Bereiche des Copolymers (nur ein eingebautes Monomer sollte dabei Farbe annehmen), läßt sich die Verteilung der Monomersegmente im Copolymer untersuchen. Diese Verteilung hat erheblichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften<sup>[64]</sup>.

#### 4.2.4 Auswahl des Copolymerisationsverfahrens

Die Wahl des Polymerisationsverfahrens beeinflusst die Molekulare Struktur und Morphologie der Partikel. Wesentlichen Einfluß auf die kolloidalen Eigenschaften der Latex, wie z.B. Partikelgröße, Oberflächenladungsdichte und kolloidale Stabilität als auch auf die Eigenschaften des Polymeren in den Partikeln haben dabei die Prozeßbedingungen. Letztendlich bestimmt also die Wahl des geeigneten Verfahrens und dessen Reaktionsparameter die Eigenschaften der Latex.

Bei einem neuen, noch unbekannten System ist das Verfahren der Wahl zuerst das Batch-Verfahren. Dabei sollte die Prüfung auf Eignung zur Copolymerisation und eine erste kinetische Untersuchung im Vordergrund stehen. Ist das neue System zur Copolymerisation geeignet, kann zur Verbesserung der Eigenschaften auf ein Semi-Batch-Verfahren zurückgegriffen werden.

Das wichtigste Forschungsziel bei der Copolymerisation in Emulsion ist, in der Lage zu sein, den Prozeß zu kontrollieren und so ein copolymeres Produkt, ob Latex oder Koagulat, mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Für optimale Prozeßkontrolle wird meistens das halbkontinuierliche Verfahren (Semi-Batch) in der Industrie eingesetzt. Die Hauptvorteile dieses Verfahrens gegenüber dem konventionellen Batch-Verfahren sind bequeme Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit bezüglich der Wärmeabfuhr und Kontrolle der chemischen Zusammensetzung des Copolymeren sowie der Morphologie der Partikel. Durch Anwendung unterschiedlicher Strategien kann der Prozeß beeinflusst werden:

##### Konstante Zugabe der Monomere

Die am besten beschriebene Methode ist die Zugabe der Monomeren mit einer konstanten Zugabegeschwindigkeit<sup>[68-70]</sup>. Häufig wurde diese Methode anhand des Systems Vinylacetat/Butylacrylat untersucht<sup>[71]</sup>. Die Zugabegeschwindigkeit der Monomere kann in zwei Situationen eingeteilt werden:

- Monomerenüberschuß: Die Zugabegeschwindigkeit der Monomere ist größer als die der Polymerisationsgeschwindigkeit
- Monomerenmangel: Die Zugabegeschwindigkeit der Monomere ist niedriger als die maximal erreichbare Polymerisationsgeschwindigkeit.

Der zuletzt erwähnte Prozeß wird oft zur Herstellung von homogenen Copolymeren eingesetzt. Hierbei wird nach einer gewissen Anlaufzeit ein stationärer Zustand erreicht. Die Zugabegeschwindigkeit der Monomere entspricht dann der Polymerisationsgeschwindigkeit. Das



erhaltene Copolymer ist in der chemischen Zusammensetzung mit dem Monomerenfeed identisch. Manchmal wird die Zugabegeschwindigkeit variiert, um Polymerpartikel mit einer Core-Shell-Morphologie zu erhalten<sup>[72]</sup>.

#### Reaktoren mit kontrollierter Zusammensetzung

Die ständige Kontrolle der Umsätze der Monomeren während der Polymerisation (On-Line) ermöglicht eine intelligente Strategie der Monomerenzudosierung. Es lassen sich so gewünschte Mikrostrukturen erstellen.

#### Optimale Monomerenzudosierung

Das Verfahren der optimalen Monomerenzudosierung wurde von ARZAMENDI und ASUA entwickelt<sup>[73]</sup>. Es ermöglicht, innerhalb kurzer Zeit homogene Copolymere aus Vinylacetat (VAc) und Methylacrylat (MA) herzustellen obwohl sich beide Monomere in ihren Reaktivitätsraten deutlich unterscheiden. Dazu wird der Reaktor zuerst mit der Gesamtmenge an weniger reaktivem Monomer (VAc) und einer bestimmten Menge des reaktiveren Monomers (MA) beschickt. Dabei soll eine initiale Menge an Copolymer der gewünschten Zusammensetzung gebildet werden. Später wird das reaktivere Monomer mit einem zeitabhängigen Volumenstrom zugegeben. Die Menge an reaktivem, Monomer, die pro Zeiteinheit zugegeben wird, ist so berechnet worden, um ein homogenes Copolymer zu erhalten.

Das Hauptproblem ist dabei, die Menge an zuerst zugegebenem Methylacrylat und dem optimalen zeitabhängigen Volumenstrom bei der Zugabe des restlichen Methylacrylat zu berechnen. Diese Berechnung basiert auf den folgenden Voraussetzungen:

- Die Copolymerisation startet von einer im ersten Schritt gebildeten monodispersen Saat-latex der gewünschten Zusammensetzung
- Die Zahl der Partikel bleibt während der weiteren Reaktion konstant
- Polymerisation in der wäßrigen Phase ist vernachlässigbar

Einzelheiten dieser Berechnung sollen hier nicht weiter erläutert werden, sondern sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen<sup>[67,73]</sup>.

## **4.3 Charakterisierung der Emulsionspolymere**

Die Charakterisierung der Latices und deren getrockneter Koagulate erfolgt auf unterschiedlichen Wegen. Es werden zum einen die kolloidalen Eigenschaften wie Partikelgröße, Zetapotential und Fließverhalten untersucht und zum anderen Glasübergangstemperatur, Copolymerzusammensetzung und Molekulargewicht. Während der Polymerisation können die Umsätze bzw. die Kinetik gravimetrisch und gaschromatographisch untersucht werden.

### **4.3.1 Partikelgrößen**

Ein zentraler Parameter zur Charakterisierung der Latices sind die Partikelgrößen. Sie erlauben Rückschlüsse auf die Zahl der Partikel und beeinflussen das Fließverhalten der Latex.

Die Partikelgrößen werden mit der *Photonenkorrelationsspektroskopie* (PCS) bestimmt. Dieses Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Partikelgrößen im Bereich von 3 nm bis 3  $\mu\text{m}$ . Die konventionelle Lichtstreuung (zeitlich gemittelte Lichtstreuung) an kolloidalen Systemen wurde bereits vor hundert Jahren theoretisch behandelt<sup>[74]</sup>. Dennoch begannen experimentelle Studien erst 1940. Durch die Entdeckung des Lasers 1961 wurde es möglich, die Lichtstreuung von kohärentem (in Phase schwingenden) Licht zu beobachten.

Die Photonenkorrelationsspektroskopie wurde in den siebziger Jahren entwickelt. Im Gegensatz zu klassischen statischen Streulichtexperimenten, welche nur die Intensität des Streulichtes über einen großen Winkelbereich erfassen, mißt sie auch Schwankungen der Streulichtintensität, die durch die Bewegung der lichtstreuenden Partikel verursacht wird. Es wird so der Diffusionskoeffizient erhalten, aus dem sich dann die Partikelgröße ableiten läßt<sup>[75,76]</sup>.

Die Ursachen der Lichtstreuung lassen sich mit schwingenden Dipolen erklären. Der elektrische Feldvektor des einfallenden Lichtes polarisiert Moleküle und Partikel der Probensubstanz. Dabei wird ein Dipol induziert, welcher mit der Frequenz des einfallenden Lichtes schwingt. Nach der klassischen Elektrodynamik emittiert jeder schwingende Dipol wiederum elektromagnetische Energie, welche als Sekundäremission die Lichtstreuung verursacht.

Die für die Bestimmung der Partikelgrößen relevante BROWN'SCHE Molekularbewegung ist statistischer Natur. Dadurch kommt es zu einer teilchengrößenabhängigen Frequenzverbreiterung des eingestrahnten Lichtes bzw. des Streulichtes. Sie kann je nach Partikelgröße zwischen 100 und einigen 1000 Hz liegen, was aber bezüglich der Frequenz des eingestrahnten Lichtes (ca.  $5 \cdot 10^{14}$  Hz) extrem wenig ist. Die Halbwertsbreite der Streustrahlung ist umgekehrt proportional der charakteristischen Fluktuationszeit, mit der die durch die Brown'sche

Molekularbewegung verursachten Fluktuationen des Diffusionskoeffizienten erfolgen. Sie ist daher ein Maß für die Partikelbeweglichkeit.

Da sich große Partikel langsam und kleine Partikel schnell bewegen, hängt die Beweglichkeit der Partikel direkt mit der Partikelgröße zusammen. Somit erlaubt die Bestimmung der Halbwertbreite bzw. der Fluktuationszeit Rückschlüsse auf die Partikelgröße. Die Berechnung der Partikelgröße erfolgt über eine Autokorrelationsfunktion.

Der optische Aufbau ist gegeben durch einen Laserstrahl, welcher die Probenzelle durchdringt. Die resultierende Streustrahlung wird unter einem bestimmten Winkel mit einem Photomultiplier detektiert, es handelt sich dabei um eine Einzelphotonenzählung. Nach entsprechender elektronische Aufarbeitung werden die Signale an einen Korrelator weitergegeben.

Die untere Meßgrenze von 3 nm ist in der Regel durch mangelnde Streuintensität gegeben, während der obere Meßbereich von 3 µm durch Sedimentation der Partikel und hoher Meßdauer limitiert wird. Allerdings können bei der periodischen Lichtstreuung zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität (s.u.) Teilchen zwischen 20 nm und 20 µm analysiert werden.

Die Teilchengrößenverteilung wird bei der Messung gleich mit angegeben. Sie ist in der Regel recht schmal. Während der Polymerisation wird die Partikelgrößenverteilung immer schmaler.

Die Voraussetzungen für eine Messung der Partikelgröße sind recht einfach. Die dispergierte Probe darf weder zu viele noch zu wenig Partikel enthalten. Da es sich um eine Vielpartikel-Meßtechnik handelt, sollten in 1 ml Probe mehr als  $10^8$  Teilchen enthalten sein. Bei zu hoher Konzentration jedoch kommt es zu signifikanter Mehrfachstreuung und die Anwendung des STOKES'SCHEN Gesetzes zur Berechnung der Partikeldurchmesser ist nicht mehr möglich. So sollte der Feststoffgehalt der verdünnten Latices zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  Gew-% liegen. Prinzipiell genügt es also die Latex in Wasser so zu dispergieren, daß die resultierende Dispersion leicht trübe aber noch transparent ist<sup>[77]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von Partikelgrößen ist die *Transmissionselektronenmikroskopie* (TEM). Dazu wird eine mit Phosphorwolframsäure oder Osmiumtetroxid (es gibt noch weitere Kontrastierungsmittel) kontrastierte Latexprobe entsprechend verdünnt und als dünner Film auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfernetzchen getrocknet. Der Kontrast der Partikel ist auf die hohe Elektronendichte an den Partikeloberflächen zurückzuführen. Durch das Kontrastierungsmittel soll bei einem Copolymer ein eingebautes Comono-

mer hervorgehoben werden.

In einem Elektronenmikroskop wird die Probe untersucht und fotografiert. Die erhaltenen Bilder geben Aufschluß über die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und die Morphologie der Partikel<sup>[77a]</sup>. Die auf diese Art und Weise erhaltenen Partikelgrößen können sich von denen mit PCS bestimmten Partikelgrößen unterscheiden, da die Hydrathülle des Emulgators wegfällt. Bei Polyacrylsäure enthaltenden Polymeren kann dieser Unterschied sehr stark ausfallen.

Als weitere Methode der Probenvorbereitung ist die Gefrierbruchtechnik zu erwähnen, die aber im Bereich der Latices nicht erfolgreich war.

#### 4.3.2 Das Zetapotential

Bei kolloidalen Systemen spielt die Ladung wegen der hohen spezifischen Oberfläche eine wichtige Rolle. Sie ist für die Stabilität solcher Systeme von entscheidender Bedeutung. Kolloidale Systeme lassen sich hinsichtlich ihrer Beständigkeit in zwei Kategorien einordnen: thermodynamisch stabile lyophile Kolloide und thermodynamisch instabile lyophobe Kolloide. Lyophil bedeutet, daß ein Kontakt bzw. eine Aggregation der Partikel durch Adsorptionsschichten des Dispersionsmediums an der Partikeloberfläche verhindert wird. Die lyophoben Kolloide werden dagegen durch eine auf Oberflächenladung der Partikel basierende elektrostatische Abstoßung stabilisiert. Die Bestimmung des Zetapotentials mit der Photonenkorrelationsspektroskopie ermöglicht die Charakterisierung elektrostatisch stabilisierter Systeme. Die elektrostatische Abstoßung hängt stark von der Ionenstärke und meistens auch vom pH-Wert ab. Die Steuerung der Stabilität einer lyophoben Dispersion ist daher über weite Bereiche gezielt möglich. Zusätzlich zur Ladung haben noch andere Parameter auf die Stabilität Einfluß, unter anderem die Partikelgröße, Polydispersität und die Hamaker-Konstante. Letztere ist eine Materialkonstante, welche die van-der-Waals'sche Partikelanziehung beschreibt, welche die Ursache jeglicher Koagulation und Flokkulation ist<sup>[77]</sup>.

Die Ladung von Emulsionsströpfchen und Latexpartikeln kann folgende Ursachen haben:

- Reibung der Partikeln oder Tröpfchen aneinander oder an den Wänden des Gefäßes
- Dissoziation ionischer Gruppen an der Grenzfläche Öl/Wasser (Tenside)
- Durch Adsorption von Ionen aus der äußeren Phase an der Grenzfläche des Emulsionsströpfchens
- Ionenaustauschprozesse zwischen der inneren und der äußeren Phase
- Unterschiedliche Löslichkeit zweier entgegengesetzt geladener innerer Phasen
- Isomorphe Substitution von Ionen unterschiedlicher Wertigkeit<sup>[78]</sup>

Die folgende Abbildung verdeutlicht die Bedeutung des Zetapotentials zur Stabilisierung der Latex. Wenn das Zetapotential im Bereich von  $\pm 30$  mV liegt, sollte die Dispersion nicht stabil sein.

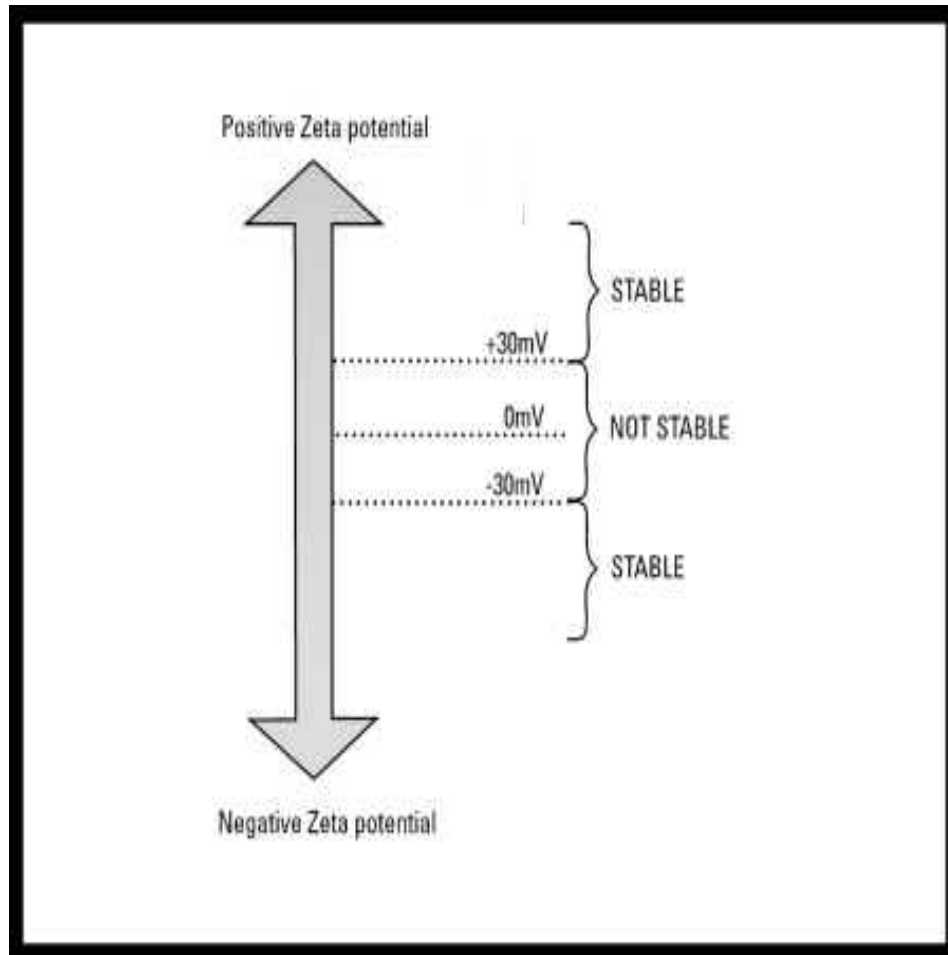


Abb.6: Einfluß des Zetapotentials auf die Stabilität der Dispersion<sup>[79]</sup>

Im Falle der Polymerdispersionen spielt nur die Oberflächenladung der Polymerpartikel eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Latex insbesondere durch ionische Tenside. Diese Oberflächenladung läßt sich am besten durch die elektrochemische Doppelschicht beschreiben, welche in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist.

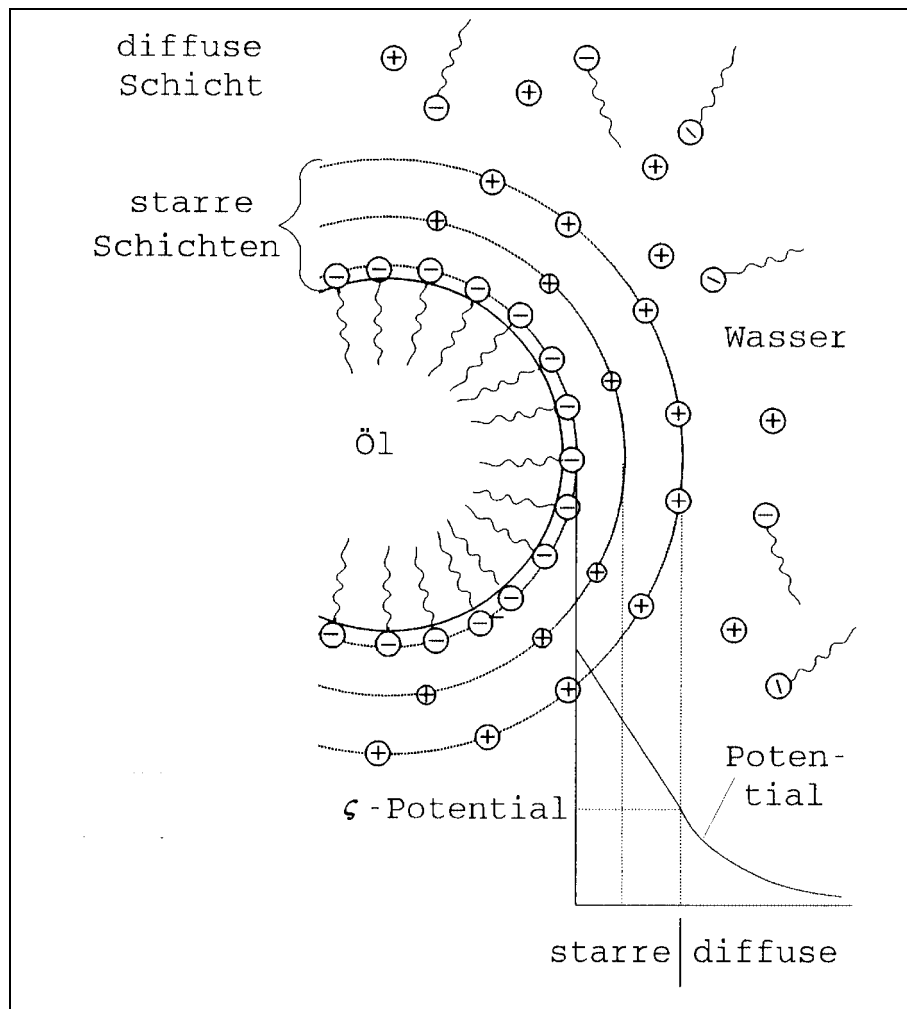


Abb. 7: Ladungsaufbau, das heißt Doppelschichtstruktur eines durch ein anionaktives Tensid stabilisiertes Öltröpfchens an der Phasengrenze Öl/Wasser. An die innere und äußere starre Schicht schließt sich die diffuse elektrochemische Doppelschicht an. Diese Ladungsstruktur erzeugt einen spezifischen Potentialabfall in der Phasengrenze der elektrochemischen Doppelschicht<sup>[78]</sup>.

Es entstehen also an der Grenzfläche der Emulsionströpfchen zwei verschiedene Potentialbereiche. Direkt am Tröpfchen ist der starre Anteil der Doppelschicht angeordnet. Dieser besitzt ein konstantes aber nicht meßbares Oberflächenpotential. Der zur wäßrigen Phase angeordnete Teil der Doppelschicht ist diffus. Hier fällt das elektrische Potential stark ab. Die Ladung

dieser elektrochemischen Doppelschicht ist verantwortlich für die Abstoßung derartig aufgeladener Emulsionströpfchen, Mizellen oder Partikel. Das Zetapotential ( $\zeta$ -Potential) gibt Auskunft über die Adsorptionsschicht an der Phasengrenze Öl/Wasser, es resultiert aus der electrophoretischen Beweglichkeit der Emulsionströpfchen<sup>[78]</sup>.

Das Zetapotential kann durch vielerlei Methoden wie z.B. Elektroosmose und Elektrophorese gemessen werden. Letztere Methode kommt kombiniert mit der Photonenkorrelationsspektroskopie unter dem Namen Laser-Doppler-Anemometrie zum Einsatz. Dabei wird im Laserstrahl eine Mikroelektrophorese durchgeführt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld wird zur Berechnung des Zetapotentials herangezogen. Dabei ist zu beachten, dass aus der gemessenen electrophoretischen Mobilität das Zetapotential mit Näherungsgleichungen berechnet wird.

Sollten dabei die Bedingungen für die Näherungen nicht erfüllt sein, so sollte die electrophoretische Mobilität als alleinige Meßgröße betrachtet werden.

Der optische Aufbau wird durch einen in zwei intensitätsgleiche Strahlen aufgeteilten Laserstrahl bestimmt. Diese beiden Strahlen kreuzen sich in der Meßzelle. Dabei bildet sich im Kreuzungspunkt ein Hell-Dunkel-Interferenzmuster, das die Partikel nach Anlegen einer Spannung durchwandern.

Folgende Abbildung verdeutlicht die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert. Es zeigt die Bedeutung dieses wichtigen Parameters:

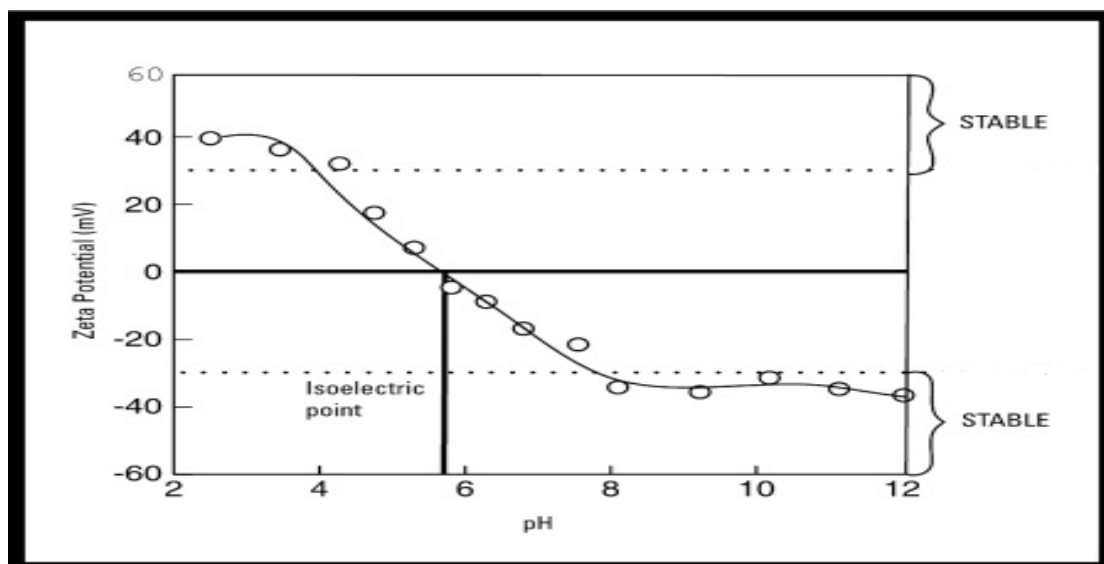


Abb.8: Einfluß des pH-Wertes auf das Zetapotential<sup>[79]</sup>

Wenn der Dispersion Base zugesetzt wird, bekommen die Partikel eine stärkere negative Ladung. Bei Zusatz von Säure kann ein Punkt erreicht werden, bei dem die Ladung neutralisiert wird, bei weiteren Zusatz wird sogar eine positive Ladung aufgebaut. Am isoelektrischen Punkt ist die Dispersion am wenigsten stabil<sup>[79]</sup>.

Die Probenvorbereitung ist ähnlich der Methodik bei der PCS. Es kommt hier aber zusätzlich darauf an, daß die Latex in Wasser mit einer bestimmten Ionenstärke (bevorzugt  $10^{-3}$  molare NaCl-Lösung) und einem pH-Wert von optimalerweise 7 dispergiert ist. Nur so ist die Näherung zur Berechnung des Zetapotentials möglich<sup>[77]</sup>.

### 4.3.3 Rheologische Messungen

Angesichts der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von Polymerlatices spielt deren rheologisches Fließverhalten eine wichtige Rolle. Das Fließverhalten von isotropen Stoffen und Stoffgemischen ist bei der Strukturaufklärung und der Qualitäts- und Produktionskontrolle von großer Bedeutung. Im Gegensatz zu niedermolekularen Flüssigkeiten ist das rheologische Verhalten von Dispersionen mit Feststoffgehalten oberhalb von ca. 25 % recht komplex. Das ist auf Teilchenwechselwirkungen bei hohen Feststoffgehalten zurückzuführen. So beeinflussen neben dem Feststoffgehalt noch die Partikelgröße und deren Verteilung die rheologischen Eigenschaften. Zusätzlich zur Beschaffenheit der Teilchenoberfläche spielt auch der Anteil an wasserlöslichem Polymer eine sehr wichtige Rolle. Diese Polymere können, bereits in geringen Mengen zugesetzt, das Fließverhalten sehr stark beeinflussen. Der von Polymerlösungen bekannte sehr starke Einfluß des Molekulargewichts und der Polymerzusammensetzung auf das Fließverhalten spielt hier nur eine sehr untergeordnete Rolle<sup>[19]</sup>.

Unter dem Sammelbegriff „Viskosität“ fallen mehrere untergeordnete Begriffe:

Da ist einmal die Scherviskosität  $\eta$ , welche in stationären und instationären Scherströmungen von newtonschen und nicht-newtonschen Fluiden bestimmbar ist. Des weiteren wird von der komplexen Schwingungsviskosität  $\eta^*$  gesprochen, welche aus den Moduli  $G'$  und  $G''$  in einer mechanischen Schwingungsmessung bestimmt wird. Die kinematische Viskosität  $\nu$  ist eher in der Hydrodynamik gebräuchlich. Zuletzt gibt es noch die Dehnviskosität  $\nu_D$ , die zur Charakterisierung der Dehnströmung eines Stoffes herangezogen wird. Während Polymere in Lösung meistens hochviskose Flüssigkeiten sind, haben Latices selbst bei hohem Feststoffgehalt noch newtonsches Fließverhalten. Letzteres wird hier etwas genauer betrachtet:

Da die Viskosität eines Stoffes ein Maß für die innere Reibung darstellt, ist sie eine für Anwendungen wichtige physikalische Größe. Betrachtet man ein System aus zwei planparallelen Platten (Abb. 9) mit einem sich dazwischen befindlichen fluiden Medium, so erfordert das



Verschieben der oberen Platte einen gewissen Kraftaufwand.

Das zeigt die schematische Darstellung in Abb. 9:

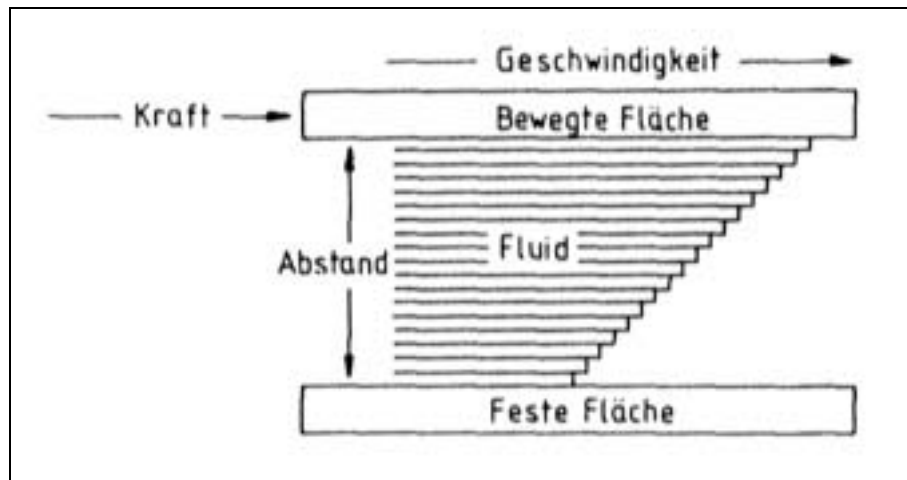


Abb. 9: Schematische Darstellung einer Schichtenströmung zur Ableitung der Viskosität<sup>[79a]</sup>

Dafür sind die Adhäsionskräfte, die zum Haften der Flüssigkeit an der Platte führen und größer sind als die Kohäsionskräfte, verantwortlich. Es ist wichtig, einen Geschwindigkeitsbereich für die Messungen auszuwählen, bei welchem sich eine stationäre laminare Strömung ausbilden kann. Die an der oberen bewegten Platte befindlichen Fluidmoleküle übertragen über Kohäsionskräfte (innere Reibung) einen bestimmten Betrag ihres eigenen Impulses auf die nächste Flüssigkeitsschicht, entsprechend wird der Impulsanteil weiter auf die nächste Schicht übertragen. Es bildet sich dabei eine Schichtenströmung aus, so daß sich die einzelnen Flüssigkeitsschichten verschieden schnell bewegen.

Die in das System zum Aufrechterhalten des Fließens eingebrachte Energiemenge wird irreversibel in Reibungswärme dissipiert. Diese Energie, welche ein direktes Maß für die Scherviskosität ist, kann erfaßt werden, wenn man der Flüssigkeit eine meßbare Kraft aufzwingt und gleichzeitig die Verformungsgeschwindigkeit mißt. Dabei stellt das Verhältnis Kraft/Fläche die Schubspannung  $\sigma$  dar und die auf den Abstand bezogene Geschwindigkeitsänderung pro Austauschschicht die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ .

Es besteht nach NEWTON eine direkte Proportionalität zwischen  $\dot{\gamma}$  und  $\sigma$ :

$$\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \eta \cdot \frac{\Delta \text{Geschwindigkeit}}{\text{Abstand}} \quad (19)$$

woraus folgt:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (20)$$

Das Fließverhalten der durch Gleichung (20) definierten newtonschen Flüssigkeit ist durch eine Druck- und Temperaturabhängige Stoffkonstante (Scherviskosität  $\eta$ ) gekennzeichnet. Das Viskositätsgesetz von NEWTON ist gültig für alle Gase, viele anorganische und niedermolekulare, gering viskose organische Flüssigkeiten, wenn diese keine Überstruktur durch intermolekulare Wechselwirkungen aufbauen. Die Messung dieser Materialeigenschaft erfolgt als Fließkurve, wobei wie in Abbildung 10-1 die Steigung ein Maß für die Viskosität ist. Die Auftragung in Abbildung 10-2 muß eine zur x-Achse parallele Linie ergeben, anderenfalls ist das Fließverhalten nicht-newtonsch.

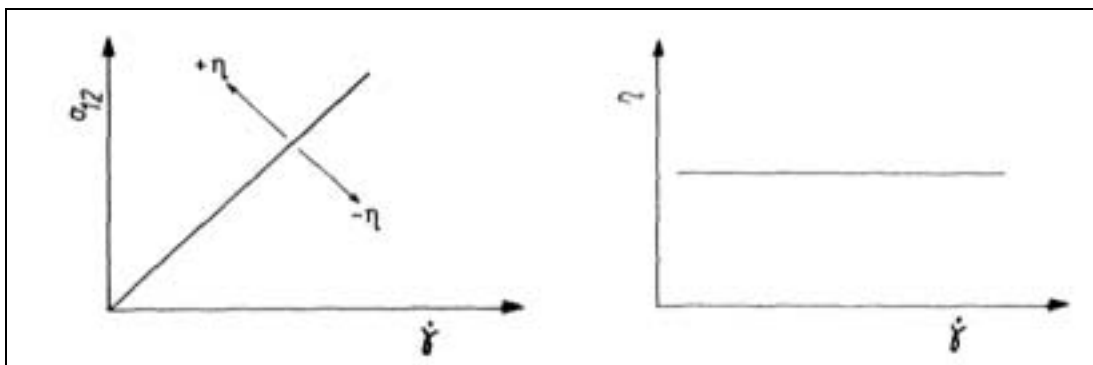


Abb. 10-1 und 10-2: Typische Auftragungsformen der Schubspannung bzw. Scherviskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit<sup>[79a]</sup>

Beim nicht-newtonschen Fließverhalten ist die Schubspannung bzw. Scherviskosität nicht linear abhängig von der Schergeschwindigkeit. Die hier beobachtbaren Phänomene sind z.B. Dilatanz und Pseudoplastizität, auf welche hier nicht weiter eingegangen werden soll<sup>[79a]</sup>.

Die resultierenden speziellen Fließkurven sind in Abbildung 11 dargestellt:

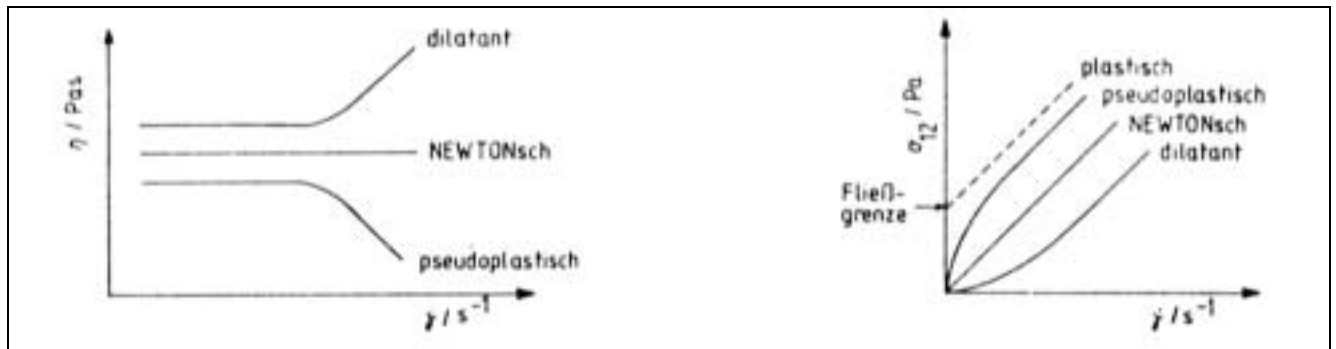


Abb.11: Schematische Darstellung des Fließverhaltens von nicht-newtonschen Fluiden<sup>[79a]</sup>

Maßgeblichen Einfluß auf die Viskosität einer Latex hat deren Gehalt an Polymeren (Trockensubstanz, Feststoffgehalt) und die Partikelgröße. Die Viskosität ist dabei umgekehrt proportional der Partikelgröße. Daher ist das Fließverhalten einer Latex einstellbar.

Die Meßanordnung, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist das koaxiale System Kegel/Platte und für einige Messungen das System koaxialer Zylinder. Sie sind in folgenden Abbildungen dargestellt:

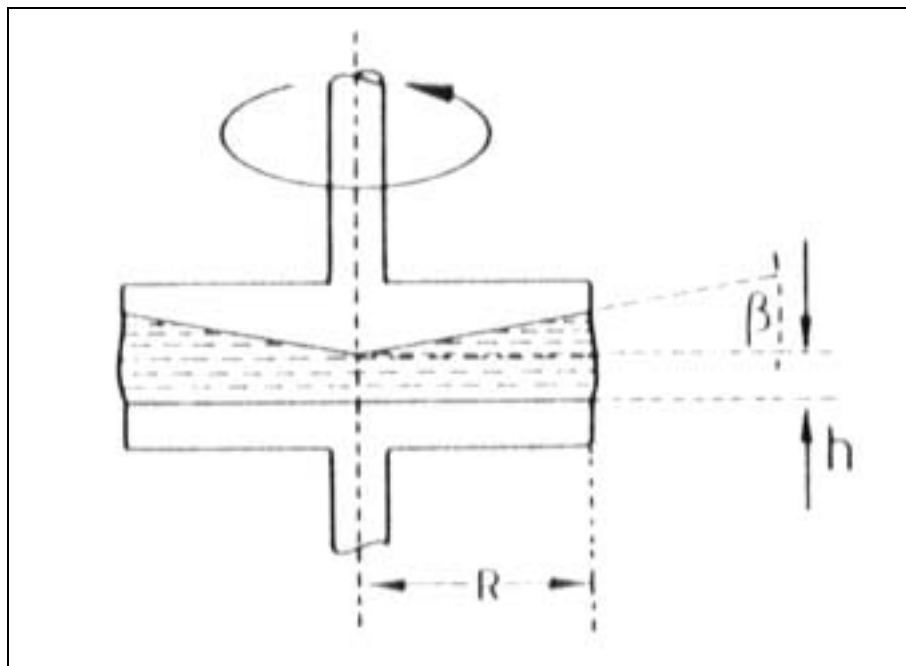


Abb.12: Koaxiale Kegel/Platte-Anordnung

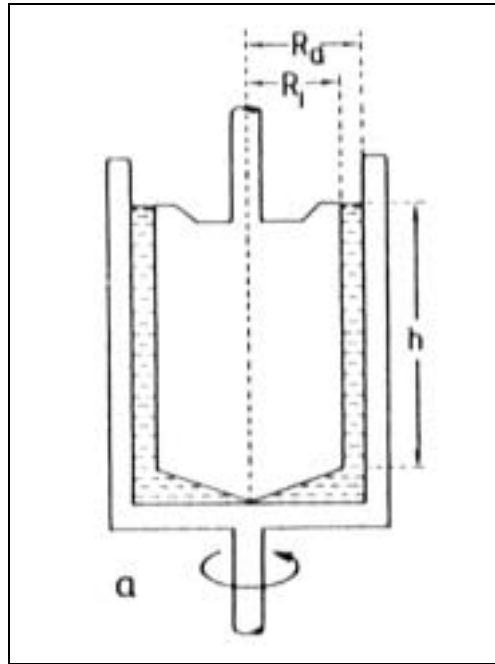


Abb. 13: Koaxiale Zylinder-Anordnung

#### 4.3.4 Glasübergangstemperaturen

Das thermische Verhalten von Polymeren ist eine entscheidende Materialeigenschaft. Die Bestimmung der Glas temperatur  $T_G$  ist daher ein sehr wichtiger Bestandteil der Polymeranalytik.

Bei Raumtemperatur sind Polymere in der Regel fest. Sie können dabei kristallin oder amorph vorliegen. In der Regel treten beide Zustände auf, es koexistieren also kristalline und amorphe Bereiche. Das Polymer kann daher als teilkristallin bezeichnet werden. Geht man von der Schmelze aus, so läßt sich durch die Geschwindigkeit des Abkühlvorgangs steuern, ob das Polymer kristallin oder amorph ist. Dabei fördert langsame Abkühlung die Bildung kristalliner Bereiche, während schnelles Abkühlen („Abschrecken“) die Bildung amorpher Bereiche begünstigt. Erwärmt man ein teilkristallines Polymer, so treten zwei charakteristische Umwandlungstemperaturen auf:

- Die Glas temperatur  $T_G$  (Übergang Glaszustand  $\rightarrow$  Gummizustand)
- Die Schmelztemperatur  $T_M$  (Übergang feste Phase  $\rightarrow$  isotrope Schmelze)

Da das Polymer verschieden große Kristallite enthält, die verschieden rasch aufschmelzen, tritt die Schmelztemperatur nicht als scharfer Schmelzpunkt, sondern als mehr oder weniger breiter Schmelzbereich auf. Die Teilkristallinität bewirkt eine Absenkung der  $T_M$ , so daß der Schmelzpunkt eines teilkristallinen Polymeren immer unter dem Schmelzpunkt  $T_M^0$  eines per-

fekt kristallinen Polymeren liegt. Die Überschreitung der Glas temperatur  $T_G$  bewirkt eine Erweichung der glasförmig erstarrten amorphen Bereiche, diese gehen dann in einen Zustand erhöhter Flexibilität über („Gummizustand“) über. Die Glas temperatur liegt unter der Schmelztemperatur, daher kann auch Rekristallisation eintreten<sup>[80]</sup>.

Die amorphen Bereiche der Polymere gehen beim Abkühlen wiederum in den glasartigen Zustand über. Im Bereich der  $T_G$  wird die kurbelwellenartige Rotationsbewegung (Abb. 14) der Monomersegmente in der Kette eingefroren.

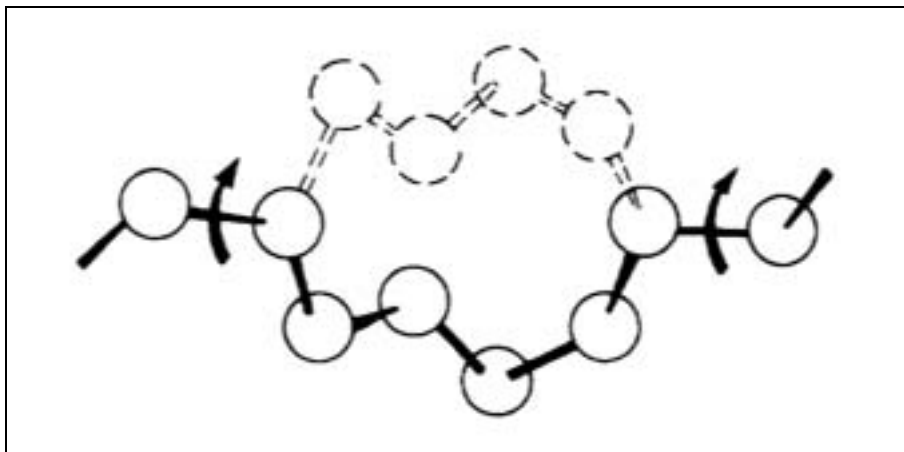


Abb. 14: Kurbelwellenbewegung in einer Polymerkette

Hauptsächlich tritt der Glaszustand bei nicht oder nur wenig kristallisationsfähigen Polymeren auf. Gut auskristallisierende Polymere sind nur dann in den Glaszustand überführbar, wenn sie sehr schnell abgekühlt, d.h. abgeschreckt werden.

Thermodynamisch gesehen ist der Glasübergangspunkt eine Umwandlung 2. Ordnung. Zum Vergleich treten bei Umwandlungen 1. Ordnung abrupte Änderungen fundamentaler thermodynamischer Eigenschaften wie Enthalpie  $H$  oder Volumen  $V$  auf.

Eine Umwandlung 2. Ordnung bedeutet dann eine Ableitung dieser Eigenschaften. Dabei ändern sich abrupt die Wärmekapazität  $c_p$  und der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha$ :

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (21)$$

Daher läßt sich die Glas temperatur mit Hilfe der DSC messen die  $c_p$  als Funktion der Temperatur aufzeichnet oder durch Messung der Volumenänderung des Polymers beim Aufheizen oder Abkühlen (s.u.).

Die Glasstemperatur eines Polymers ist von mehreren Faktoren abhängig<sup>[81]</sup>:

- **Substituenteneffekte:**

Die Bindungsrotation der Hauptkette wird durch *voluminöse Substituenten* behindert, was zu einer Erhöhung der Glasstemperatur führt. So hat Polystyrol mit 100°C eine um 200 K höhere Glasstemperatur als Polyethylen mit –85°C.

*Polare Substituenten* können ebenfalls die Bindungsrotation behindern und erhöhen damit den  $T_G$ . Zum Vergleich ist die Glasstemperatur von Polyacrylnitril (105°C) allein durch die Cyanogruppe um 130 K höher als die des Polypropylens (-20°C).

Im Gegensatz dazu begünstigen *flexible Substituenten* die Bindungsrotation und senken die  $T_G$  ab. So hat das Polybutylacrylat mit –55°C einen um 35 K niedrigeren  $T_G$  als das Polypropylen.

- **Vernetzungen:**

Sie behindern die Bindungsrotation, so daß die  $T_G$  steigt.

- **Verzweigungen:**

Durch Senkung der Packungsdichte begünstigen sie die Bindungsrotation

- **Kettenbeweglichkeit:**

Die Rotationsbewegungen in der Hauptkette werden begünstigt wenn die Energiedifferenzen zwischen den *gauche*- und *trans*-Konformationen nur gering sind. Bei Polymeren mit sehr beweglichen Gruppen wie den Siloxanen (Polymethylsiloxan, -123°C) und Polyethylen sind die Glasübergangstemperaturen recht niedrig, während sie bei Anwesenheit von Phenylengruppen in der Hauptkette (Polyphenolsulfonat, 250°C) entsprechend hoch sind.

- **Molekulargewicht:**

Auch das Molekulargewicht hat einen gewissen Einfluß auf die Kettenbeweglichkeit. So erhöhen niedrige Molmassen die Kettenbeweglichkeit und senken die  $T_G$ . Es gilt die empirische Regel:

$$T_G = T_G^\infty - \frac{K}{M} \quad (22)$$

mit  $T_G^\infty$  als angenommenes unendliches Molekulargewicht und dem konstanten Faktor  $K$ .

- **Weichmacher:**

Wird dem Polymer ein Weichmacher zugesetzt, erniedrigt sich die  $T_G$ .

- **Copolymerenzusammensetzung:**

Natürlich ist die Glasstemperatur von der Zusammensetzung des Copolymers abhängig. Unter Berücksichtigung der bereits angeführten Faktoren, kann man durch die Variation eines Monomergemisches, wie z.B. bei der Copolymerisation von Styrol mit Butylacrylat, die  $T_G$  des resultierenden Copolymers steuern.

Letzteres soll hier etwas genauer betrachtet werden, da im Rahmen dieser Arbeit Systeme von Copolymeren aus Monomeren unterschiedlicher thermischer Eigenschaften im jeweiligen Homopolymer näher betrachtet werden. Es wurden mehrere Gleichungen entwickelt, welche den Zusammenhang der Glasstemperatur mit der Copolymerenzusammensetzung beschreiben. Es sollen hier einige häufig benutzte Gleichungen näher betrachtet werden.

Die Gleichung von FOX beschreibt die Abhängigkeit der Glasstemperatur von der Zusammensetzung eines statistischen Copolymeren oder eines Polymerblends. Sie berücksichtigt nicht die Mikrostruktur des Copolymeren<sup>[82]</sup>:

$$\frac{1}{T_G} = \frac{W_1}{T_{G(1)}} + \frac{W_2}{T_{G(2)}} \quad (23)$$

mit  $T_{G(1)}$  und  $T_{G(2)}$  als Glasstemperaturen der reinen Homopolymere und  $W_1$  und  $W_2$  als Massenanteile der beiden Copolymerbausteine.

JOHNSTON berücksichtigt in seiner Gleichung zusätzlich zu den Massenanteilen der beiden Copolymerbausteine die Reaktivitäten der beiden Monomere durch die Wahrscheinlichkeit der Verteilung der Monomerensegmente<sup>[83]</sup>:

$$\frac{1}{T_G} = \frac{(W_1 P_{11})}{T_{G(1)}} + \frac{(W_2 P_{22})}{T_{G(2)}} + \frac{(W_1 P_{12} + W_2 P_{21})}{T_{G(12)}} \quad (24)$$

Die Wahrscheinlichkeiten werden bestimmt durch:

$$\frac{1}{P_{12}} = \frac{1}{(1 - P_{11})} = 1 + r_1 \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \quad (25)$$

$$\frac{1}{P_{21}} = \frac{1}{(1 - P_{22})} = 1 + r_2 \left( \frac{[M_2]}{[M_1]} \right) \quad (26)$$

Die Variablen  $P_{ij}$  sind die Wahrscheinlichkeiten der Verteilung der Monomersegmente und  $T_{G(12)}$  ist eine dabei experimentell ermittelte Glastemperatur, die einer Copolymerzusammensetzung von 1:1 entspricht.

Eine weitere Gleichung wurde von BARTON aufgestellt. Er unterscheidet zwischen den einzelnen Kettensequenzen durch die möglichen Rotationen aller Bindungen, welche eine andere Gruppierung als ein H-Atom tragen<sup>[84]</sup>:

$$T_G = n'_{11} T_{G(1)} + n'_{22} T_{G(2)} + (n'_{12} + n'_{21}) T_{G(12)} \quad (27)$$

Mit:

$$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad n'_{11} = \frac{r_1 X}{\left( 2 + r_1 X + \frac{r_2}{X} \right)}, \quad n'_{22} = \frac{\frac{r_2}{X}}{\left( 2 + r_1 X + \frac{r_2}{X} \right)} \quad \text{und}$$

$$n'_{21} = n'_{12} \frac{1}{\left( 2 + r_1 X + \frac{r_2}{X} \right)}$$

Jedes Segment hat eine Anzahl von Rotationen um die Bindung  $a_{ij}$ , was zu einer molaren Fraktion  $n_{ij}$  führt, die mit  $n'_{ij}$  gewichtet wird:

$$n'_{ij} = \frac{(n_{ij} a_{ij})}{\sum_i \sum_j n_{ij} a_{ij}} \quad (28)$$

Durch Einsetzen experimenteller Werte in die theoretischen Gleichungen lassen sich Kurven darstellen.



Die Bestimmung der thermischen Übergänge in einem Polymer erfolgt z.B. mit der Thermodilatometrie durch Messung der Änderung des spezifischen Volumens (Abb. 16) einer Probe, welche einem Temperaturprogramm unterworfen ist, oder mit Hilfe der *Dynamischen Differenzkalorimetrie* (DDK, DSC) (Abb. 16):

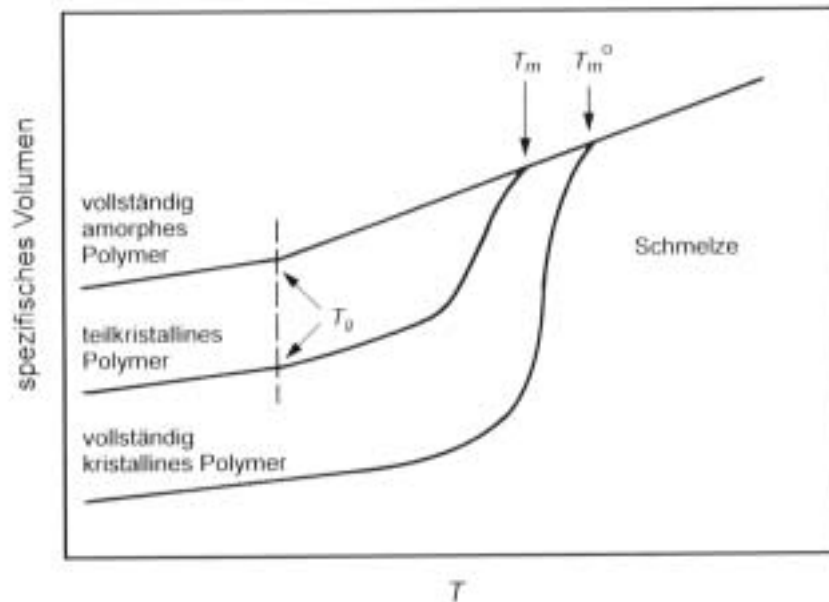


Abb. 16: Schematische Darstellung der Änderung des spezifischen Volumens eines Polymeren mit der Temperatur  $T$  für eine vollständig amorphe Probe (Thermodilatometrie), eine teilkristalline Probe und ein vollständig kristallines Material<sup>[80]</sup>

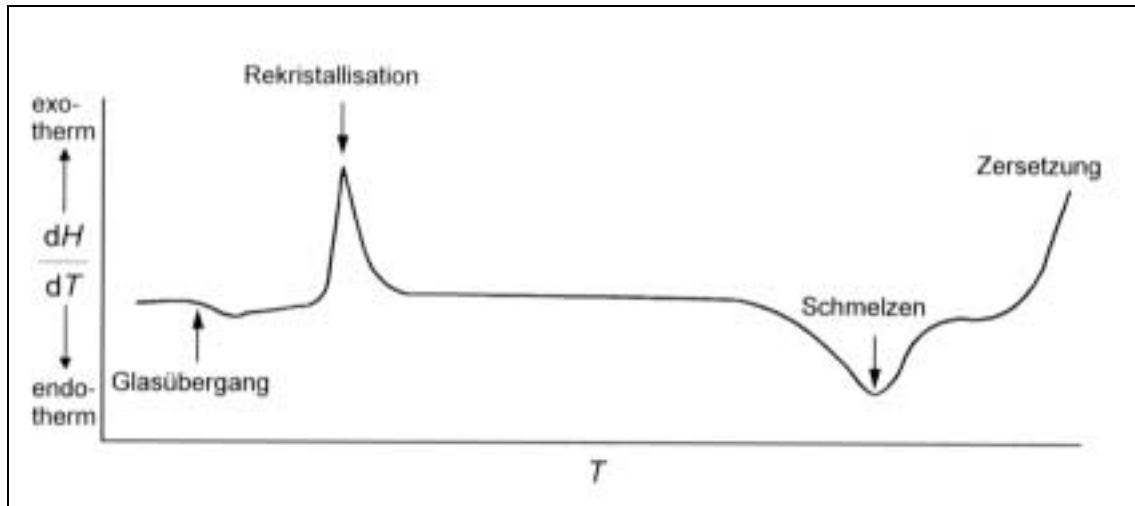


Abb. 17: Schematische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymeren mit Glasübergang, exothermer Rekristallisation, endothermem Schmelzen und exothermer Zersetzung<sup>[80]</sup>

Bei der DSC werden kalorische Größen (spezifische Wärmen, Wärmetönungen) und charakteristische Temperaturen an einer Probe im Vergleich zu einer inerten Referenzsubstanz bestimmt, beide Proben sind dabei dem selben Temperaturprogramm unterworfen. In der folgenden Abbildung wird eine DSC-Meßzelle schematisch dargestellt:

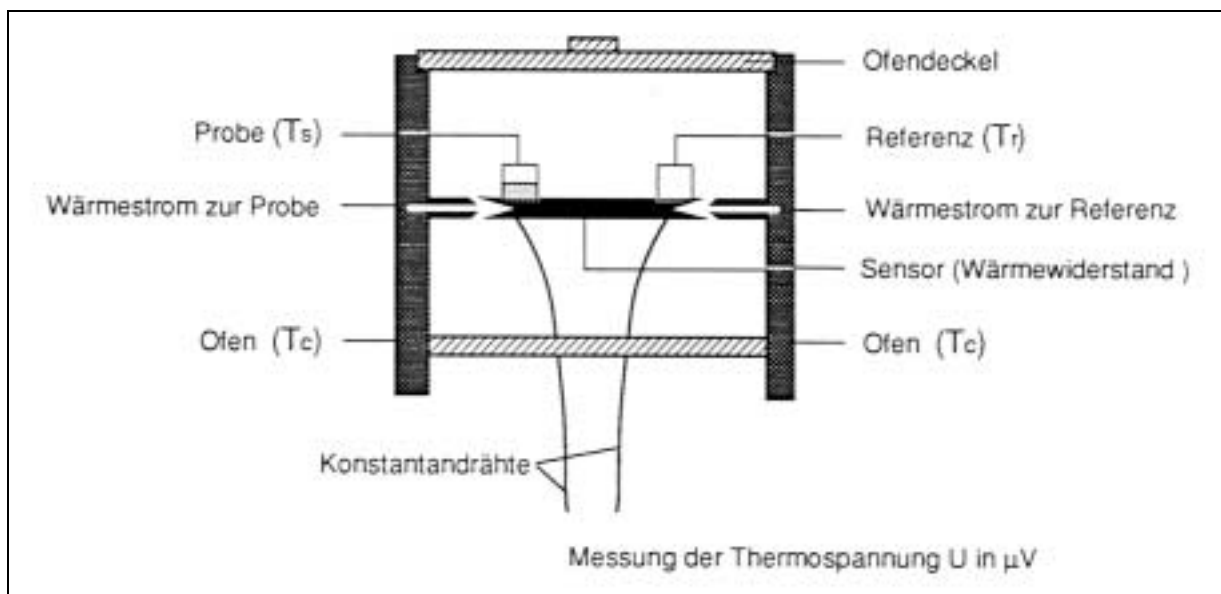


Abb. 18: Schematische Darstellung der DSC-Meßzelle

Der Wärmestrom fließt vom Ofen über einen definierten Wärmewiderstand (Sensor) zur Proben- und Referenzseite. Der Temperaturunterschied über dem Wärmewiderstand ist die trei-

bende Kraft für den Wärmestrom. Bei den zwangsläufig unterschiedlichen Wärmekapazitäten beider Meßtiegel (der Referenztiegel ist leer) fließt ein Wärmestrom zu und von der Probe weg, je nachdem, ob die Änderung der thermischen Eigenschaften der Probe exotherm oder endotherm ist.

Dieses führt zwangsläufig zu einer meßbaren Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probe- und Referenztiegel, welche als Funktion der Zeit mit unter den beiden Tiegeln angeordneten Thermoelementen gemessen wird<sup>[85]</sup>.

Als weitere Methoden zur thermischen Analyse existieren noch die Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA) und die Thermomechanische Analyse (TMA)<sup>[86]</sup>.

#### 4.3.5 Copolymerzusammensetzung

Bei der NMR-Spektroskopie lassen sich Peaks bzw. Banden mit dem dazugehörigen Integral bestimmte Protonen des jeweiligen Monomers zuordnen<sup>[87,88]</sup>. Vereinfachend ist dabei die Vergleichsmöglichkeit mit einem Spektrums des jeweiligen Homopolymers.

In dem Spektrum des Copolymers genügt ein definiert zugeordnetes Signal, welches dann die Berechnung der Integralhöhe eines Protons von einem der beiden eingebauten Monomere ermöglicht. Dadurch läßt sich z.B. aus einer Gruppe von überlagerten Peaks, welche bestimmten Protonen der beiden Monomere zugeordnet sind, die Integralhöhe eines Protons des anderen Monomeren berechnen. Das Verhältnis der Integralhöhen ergibt das Verhältnis der beiden Monomeren im Copolymer zueinander und damit die Copolymerzusammensetzung. Dieses Verfahren ist bei isolierten Signalen recht genau.

Eine andere Möglichkeit ist die Elementaranalyse, welche aber bei Abwesenheit von Stickstoff im Copolymer sehr ungenau ist. Die Ungenauigkeit ist dadurch bedingt, daß Spuren von Wasser oder auch Reste vom Emulgator in der Probe zu erheblichen Schwankungen des C/H-Verhältnisses der Elementaranalyse führen. Daher wird diese Methode im Rahmen dieser Arbeit nicht zu Bestimmung der Copolymerzusammensetzung herangezogen.

### 4.3.6 Molmassen

Makromolekulare Stoffe sind meistens in ihrer Molekülmasse dispers, das Molekulargewicht läßt sich daher nur als Mittelwert angeben.

Der Mittelwert des Molekulargewichts läßt zwei Formulierungen zu:

- a) Das *Gewichtsmittel des Molekulargewichtes*  $\overline{M}_w$  bezieht sich auf die Molekülgröße. Es ist mit Lichtstreuungs-, Ultrazentrifugen- und Viskositätsmessungen experimentell bestimmbar. Es ergibt sich aus folgender Gleichung<sup>[89-91]</sup>:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (29)$$

$N_i$  = Stoffmenge der Moleküle mit dem Molekulargewicht  $M_i$

- b) Das *Zahlenmittel des Molekulargewichtes*  $\overline{M}_n$  hat einen Bezug zur Teilchenzahl. Durch osmotische Messungen oder Endgruppenbestimmungen ist es experimentell zugänglich. Man erhält es aus folgender Gleichung:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (30)$$

Ein Stoff, der nur aus Polymeren gleicher Kettenlänge besteht, ist molekular einheitlich. Es gilt dann  $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ . Im Gegensatz dazu ist bei einem molekular uneinheitlichen Stoff, wie man aus der quadratischen Abhängigkeit von  $M_i$  bei Gleichung (29) erkennt,  $\overline{M}_w$  stets größer als  $\overline{M}_n$ .

Das Maß für das Verhältnis der beiden Formulierungen des Molekulargewichtes zueinander ist die *Polydispersität*  $U_{w,n}$ . Sie beschreibt die molekulare Uneinheitlichkeit eines Stoffes:

$$U_{w,n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (31)$$

Der Quotient  $U_{w,n}$  ist meistens größer als 2. Unter Verwendung spezieller Initiatoren und bei besonderen Versuchsbedingungen ist es möglich, sehr einheitliche Polymere zu erhalten.

Das Molekulargewicht spielt bei zahlreichen Untersuchungen von Polymeren eine wesentliche Rolle. Da Ebullioskopie und Kryoskopie oberhalb eines Molekulargewichtes von 20000 versagen, wurden speziell für hochmolekulare Stoffe eine Reihe von physikalischen Verfahren entwickelt. Man unterscheidet dabei zwischen *absoluten* und *relativen* Methoden:

Die Absolut-Methoden ermöglichen die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes bzw. des Polymerisationsgrades. In die Auswertung gehen leicht bestimmbare Stoffkonstanten wie z.B. Dichte und Brechungsindex ein, des weiteren nur universelle Konstanten wie z.B. die molare Gaskonstante. Die heute wichtigsten Absolut-Methoden sind<sup>[92]</sup>:

- Bestimmung des osmotischen Druckes
- Ultrazentrifugen-Methode (Bestimmung der Sedimentations- und der Diffusionskonstante)
- Lichtstreuungs-Methode (Bestimmung der Intensität des Tyndall-Streulichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und vom Beobachtungswinkel)

Die hier aufgeführten physikalischen Methoden bedürfen eines größeren apparativen und experimentellen Aufwandes, der nicht in jedem Laboratorium realisierbar ist.

Bei den Relativ-Methoden reicht zur Bestimmung des Molekulargewichtes Eigenschaften des Polymeren aus, die eindeutig vom Molekulargewicht abhängen, wie z.B. die Viskosität in Lösung. Die Viskositätsmessungen nach STAUDINGER sind wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit und der einfachen Durchführung von Bedeutung. Allerdings muß vorher durch den Vergleich mit einer Absolut-Methode eine experimentelle Eichkurve aufgestellt werden<sup>[93]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Molekulargewichte mittels einer Absolut-Methode bestimmt: Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einem Brechungsindex-Detektor und einem Vielwinkelstreulicht-Detektor.

Bei der Gelpermeationschromatographie handelt es sich technisch gesehen um eine Form der Ausschlußchromatographie (SEC)\*. Es ist ein Verfahren, das es erlaubt, oligomere oder polymere Moleküle hinsichtlich ihres hydrodynamischen Volumens zu trennen. Dieses setzt sich aus dem Volumen des „trockenen“ Makromoleküls und dem Volumen des vom Partikel mitgeschleppten Lösungsmittels zusammen.

---

\* In früheren Arbeiten wurden Techniken wie Ausschlußchromatographie, Gelpermeationschromatographie und Gelfiltration voneinander unterschieden. Da der zugrundeliegende Trennmechanismus jedoch für alle diese Methoden identisch ist, hat es sich in der neueren Literatur durchgesetzt, als Oberbegriff Ausschlußchromatographie (SEC) zu verwenden.

Die Trennung geschieht mittels einer Säule, die mit porösen Teilchen definierter Porengrößen gefüllt ist. Der sterische Ausschluß von Teilchen bestimmter Größe ist bedingt durch die unterschiedliche Zugänglichkeit der Makromoleküle zu den einzelnen Porenbereichen. Durch den auftretenden Siebeffekt ist so eine Verteilung nach dem Molekulargewicht möglich.

Chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit der stationären Phase wären störend und müssen ausgeschlossen werden<sup>[94]</sup>.

Um synthetische Makromoleküle zu trennen, sind Träger mit Porengrößen zwischen 5 bis 500 Å notwendig. Man erhält ein Chromatogramm, welches eine Abhängigkeit zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen aufweist.

#### 4.3.7 Bestimmung der Umsätze

Die Bestimmung der Umsätze während der Polymerisation liefert wichtige Daten für die kinetische Betrachtung des Systems. Sie ist daher integraler Bestandteil der Untersuchung einer Polymerisationsreaktion.

Als relativ einfache Methode wird die *Gravimetrie* herangezogen. Dabei wird eine kleine Probe eingewogen und auf einer kleinen Petrischale im Vakuumtrockenschrank bei 60°C langsam das Wasser evaporiert. Dabei verbleibt idealerweise das Polymer und die Hilfsstoffe. Diese Methode ist auch gut zur Ermittlung der Trockensubstanz geeignet.

Eine ergänzende Methode ist die *Gaschromatographie*. Mit ihr läßt sich der Gehalt an nicht umgesetzten Monomeren bestimmen. Gerade bei den langsam verdampfenden Saccharidmonomeren ist diese Methode gegenüber der Gravimetrie im Vorteil. Obwohl der Saccharidbaustein durchaus im Vakuumtrockenschrank bei 60°C verdampft, dauert das eine gewisse Zeit. Mit der Gaschromatographie läßt sich bei Copolymerisationen der Umsatz zu einer bestimmten Zeit bezüglich beider Monomere recht schnell und mit einem geringen Probenvolumen sehr genau bestimmen. Diese Methode ist daher der Gravimetrie vorzuziehen.

Die *Gaschromatographie* ist wie alle chromatographischen Verfahren eine Trennmethode, die sowohl zur Gewinnung reiner Stoffe als auch zur Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen von Mischungen eingesetzt werden kann. Gekoppelt mit spektroskopischen Methoden dient sie in erster Linie der Identifizierung oder auch Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen, die in reiner oder zumindest in stark angereicherter Form vorliegen. Auch die qualitative Analyse zur Identifizierung von Mischungskomponenten ist ein wichtiges Merkmal der Gaschromatographie.

Ihre größte Bedeutung hat die Gaschromatographie jedoch bei der quantitativen Analyse von Mischungen. Moderne GC-Geräte erlauben über verschiedenartige physikalische Vorrichtungen zur Signalerzeugung (Detektoren) nicht nur die Feststellung, wann eine Komponente die

Trennsäule verläßt, sondern, bei vorhergehender Eichmessung, auch ihre quantitative Bestimmung. Die Analyse der aus der Trennsäule nacheinander austretenden "eluierten" Substanzmengen ist auf diese Weise leicht möglich. Spezifische Detektoren liefern dabei intensive elektrische Signale nur für bestimmte Substanzklassen, dann aber mit sehr hoher Empfindlichkeit. Unspezifische Detektoren zeigen die meisten organisch-chemischen Verbindungen unabhängig von ihrer chemischen Struktur mit annähernd gleichmäßig hoher Intensität an.

Gaschromatographische Analysen von Mischungen flüchtiger organisch-chemischer Verbindungen sind anderen Verfahren der Analytik weit überlegen hinsichtlich Präzision (Wiederholbarkeit, Reproduzierbarkeit) und Richtigkeit. Sie erfordern außerdem häufig nur einen geringen Zeitaufwand für ihre Durchführung. Schnelle und zuverlässige Analysenergebnisse erhält man vor allen Dingen dann, wenn die zu bestimmenden Komponenten bekannt sind und auch für die erforderlichen Eichmessungen zur Verfügung stehen. Diese Bedingungen sind bei der Analyse der Latices während oder nach der Reaktion gegeben.

Die beiden prinzipiell wichtigsten Komponenten gaschromatographischer Systeme sind Trennsäule und Detektor. Mit Hilfe der Trägergasversorgung, die neben der eigentlichen Gasquelle im wesentlichen Druck- und/oder Strömungsregler enthält, wird entweder das chromatographische System und die Probe in das unter Druck stehende inerte Trägergas eingebracht. Flüssige Proben werden dabei zunächst verdampft. Im Falle der Latices wird die mit Methanol versetzte Latexpolprobe direkt auf die Säule über einen Injektor "On-Column" eingebracht. Der Injektor ist derartig temperiert und mit inerten Trägergas gespült, daß die Probe verdampfen kann. Die vom Trägergas durchströmten Trennsäule befindet sich im Säulenofen, welcher isotherm oder im Temperaturprogramm gefahren wird.

Chromatographische Säulen unterscheiden sich allgemein durch die Effizienz der mit ihnen erreichbaren Trennungen, durch die Selektivität der in ihr enthaltenen stationären Phase und durch ihre Belastbarkeit mit der Probe, d.h. durch die Menge in ihr trennbaren Verbindungen. Spezielle Unterschiede ergeben sich durch die Arten von Trägeroberflächen auf denen sich die stationäre Flüssigkeit befindet (Kapillarsäulen, gepackte Säulen), durch die Geometrie (wie Länge und Durchmesser) und durch die Menge an wirksamer stationärer Phase, die in einer Säule enthalten ist.

Alle chromatographischen Verfahren beruhen auf multiplikativer, d.h. wiederholter Verteilung der zu trennenden Komponenten einer Mischung zwischen zwei Phasen in kontinuierlicher, also dynamischer Arbeitsweise. Dabei ist eine Phase stationär; die andere, mobile Phase bewegt sich an der stationären vorbei. Die stationäre kann in flüssiger oder fester Form vorliegen, die mobile gasförmig oder flüssig sein. Bei der Gaschromatographie ist die mobile Phase

stets gasförmig, die stationäre wiederum kann fest oder flüssig sein. Im ersten Fall hat man die GSC, die Gas-Solid-Chromatographie, im zweiten Fall die GLC, die Gas-Liquid-Chromatographie<sup>[101]</sup>.

Im unseren Fall wird die GSC angewendet, in Form gepackter Glassäulen. Die beiden Monomere wurden dabei auf zwei unterschiedlichen Säulen bei verschiedenen Temperaturen abgetrennt und detektiert. Es erfolgte eine vorherige Kalibrierung. Detektiert wurde mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) (siehe experimenteller Teil).



## **5 Homopolymerisation von Methacryloyldiacetonglucose in Emulsion**

Die Homopolymerisation der 1,2,5,6-di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methacryloyl-D-glucofuranose (Methacryloyldiacetonglucose, MDG) ist unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt worden. Zum einen galt es, die Polymerisationen kinetisch zu untersuchen, zum anderen sollten die Eigenschaften der resultierenden neuen Latices und ausgefällten Polymere untersucht werden.

### **5.1 Löslichkeit der Methacryloyldiacetonglucose**

Als entscheidender Parameter für die Kinetik der Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation ist die Löslichkeit des Monomeren. Sie wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. Dabei wurde das ölartige Monomer bei unterschiedlichen Temperaturen im Wasser dispergiert. Es wurden dann Proben entnommen und diese sofort in Methanol überführt. Die Lösung wurde auf dem Gaschromatographen injiziert. Die Menge an gelöstem MDG wurde mittels einer Kalibrierungskurve bestimmt.

Da das untersuchte Saccharid komplett geschützt ist, wurde eine sehr niedrige Löslichkeit in Wasser erwartet. Einzig die Methacryl-Gruppe könnte ein wenig zur Wasserlöslichkeit beitragen. Reines Methylmethacrylat löst sich geringfügig bei 25°C in Wasser (1,2 %) <sup>[61]</sup>. Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des MDG bei unterschiedlichen Temperaturen:

Tabelle 5: Löslichkeiten der Methacryloyldiacetonglucose (MDG) in Wasser

Temperatur	Gelöstes MDG	
	[g/l]	[%]
25	0,03	0,03
50	2,26	0,226
60	2,27	0,227
70	2,44	0,244

Bei 25°C ist die Menge an gelöstem MDG vernachlässigbar. Bei den üblichen Polymerisationstemperaturen von 50 bis 70°C liegt der Anteil des gelösten MDG erwartungsgemäß etwas höher. Er ist aber mit 0,2 % immer noch deutlich niedriger als der des reinen Methylmethacrylates (s.o.), entspricht aber genau der Löslichkeit von Butylacrylat bei 25°C (0,2 %) <sup>[61]</sup>.

Das Monomer hat also eine sehr geringe Wasserlöslichkeit, daher ist die Theorie der Nukleierung in den Mizellen von HARKINS, SMITH und EWART<sup>[30-32]</sup> für hydrophobe Monomere hier anwendbar.

## **5.2 Kinetische Betrachtung**

Die kinetische Betrachtung der Homopolymerisation von MDG in Emulsion wurde systematisch in drei Versuchsreihen mit Änderung jeweils eines Parameters durchgeführt. Es wurden der Reihe nach die Konzentrationen des Emulgators, des Initiators und des Feststoffgehaltes variiert. Als Emulgator (E) wurde Natriumlaurylsulfat (SDS) von Fluka eingesetzt, der Initiator war Kaliumperoxodisulfat (KPS) von Fluka.

Die Proben wurden in gewissen zeitlichen Abständen aus dem Reaktor entnommen, wobei die Ausfällung der Latices mit der jeweils 20-fachen Menge an Methanol erfolgte.

### **5.2.1 Variation der Emulgatorkonzentration**

Um den Einfluß der Emulgatorkonzentration auf die Zahl und Größe der Partikel sowie auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde die folgende Versuchsreihe durchgeführt. Dabei wurde eine Initiatorkonzentration I von 0,4 % bezüglich des Monomers und eine Monomerenkonzentration [M] in der dispersen Phase von 168 mmol/l. Die Emulgatormenge wurde von einer Konzentration unterhalb der CMC (2,8 g/l)<sup>[95]</sup> ausgehend in drei Schritten erhöht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt die Tabelle 6:

Tabelle 6: Ergebnisse der Homopolymerisationen von MDG in Batch bei 60°C

Versuch	Emulgatorkonz.	Umsatz*	TS	D	Polydisp.	$\zeta$	$N_p$
	bzgl. Monomer						
	[Gew-%]	[%]	[%]	[nm]		[mV]	[10 <sup>18</sup> l <sup>-1</sup> ]
<b>EP32</b>	3 (1,6 g/l)	85	4,7	126	0,056	-33,5	0,4
<b>EP31</b>	5 (2,8 g/l)	96	5,3	73	0,123	-33,1	2,6
<b>EP26</b>	7 (3,8 g/l)	94	5,2	62	0,128	-33,6	4,2
<b>EP27</b>	9 (4,9 g/l)	100	5,4	53	0,138	-32,4	7,1

\* Umsätze zum Ende der Polymerisation nach 100 min, gravimetrisch bestimmt

TS = Trockensubstanz an Polymeren am Ende der Polymerisation

D = Partikelgröße am Ende der Polymerisation

$\zeta$  = Zeta-Potential

$N_p$  = Zahl der Partikel am Ende der Polymerisation/Liter Emulsion

Bei der Betrachtung der Polydispersitäten aller Versuche ist zu beachten: je kleiner der Wert, desto enger die Verteilung der Partikelgrößen. Die aus der Tabelle 3 vorhergesagte Tendenz einer breiteren Verteilung bei steigender Emulgatorkonzentration trifft hier zu. Während der Polymerisation wurde die Partikelgrößenverteilung erwartungsgemäß mit fortschreitender Zeit enger. Die Höhe des Zetapotentials entspricht den für stabilen Dispersionen notwendigen Werten.

Die Zahl der Partikel pro Volumeneinheit ( $N_p$ ) wurde nach folgender Gleichung aus der Partikelgröße und der Trockensubstanz berechnet<sup>[96]</sup>:

$$N_p = \frac{6 \cdot 10^{20} \cdot TS_t}{\pi \cdot D^3} \quad (32)$$

mit  $D$  = Partikelgröße (nm) und  $TS_t$  = Trockensubstanz zur Zeit  $t$

Zur graphischen Auswertung werden in der Abb. 19 die Umsätze gegen die Zeit aufgetragen:

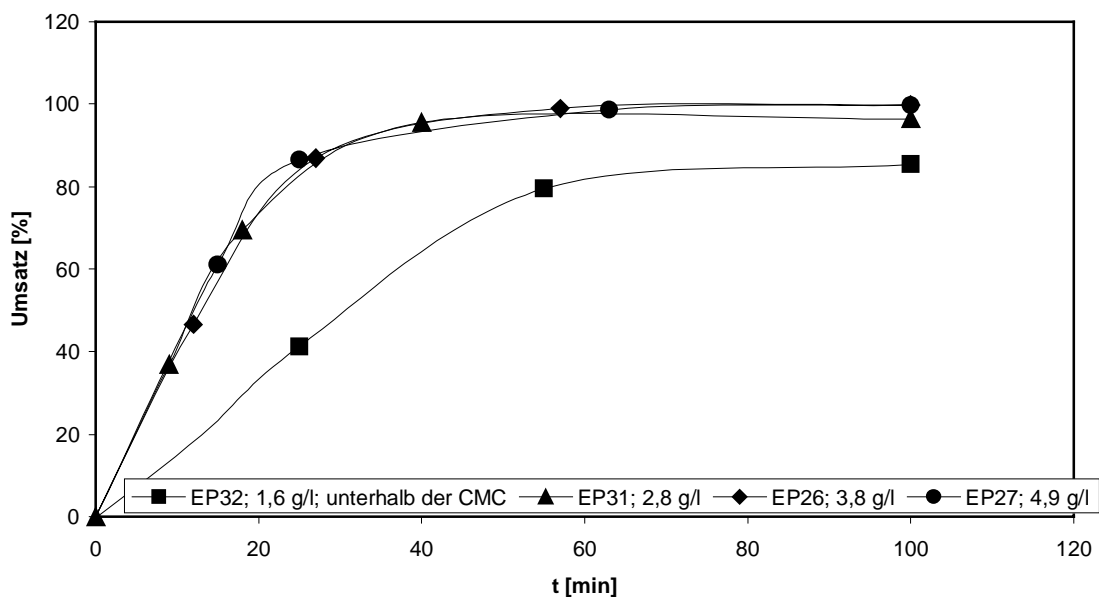


Abb. 19: Einfluß der Emulgatorkonzentration auf den Verlauf der Umsätze.  
[MDG] = 168 mmol/l; [KPS] = 0,4 Gew.-% (bzgl. Monomer); T = 60°C

Die Homopolymerisation von MDG bei Emulgatorkonzentrationen oberhalb der CMC führte zu Umsätzen von annähernd 100 %. Da das Monomer durch die Methacryl-Gruppe sehr reaktiv ist, war die Polymerisation erwartungsgemäß bereits nach kurzer Zeit abgeschlossen.

Die Umsatz-Zeit-Kurven zeigen den für Emulsionspolymerisationen typischen Verlauf. Unterhalb der CMC (EP32) verläuft die Kurve nicht so steil wie bei den Polymerisationen oberhalb der CMC. Es werden dabei nach zwei Stunden niedrigere Umsätze erzielt (85 %).

Da die Steigung der Umsatz-Zeit-Kurven in der zweiten Phase der Polymerisation (ca. 15-50 % Umsatz) Rückschlüsse auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ( $R_p$ ) zuläßt, kann diese experimentell wie folgt berechnet werden:

Der Verbrauch an Monomer zu Zeitpunkt  $t$  ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\text{Umgesetztes MDG (t)} = \frac{\text{Umsatz}(t) \cdot c_{\text{MDG}}(t=0)}{100} \quad (33)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante  $k_p$  läßt sich bei gegebener Polymerisationsgeschwindigkeit ( $R_p$ ) und Zahl der Partikel pro Volumeneinheit ( $N_p$ ) aus folgender Gleichung berechnen (siehe auch Gleichung 2, Kapitel 4.1.3):

$$k_p = \frac{R_p \cdot N_A}{\bar{n} \cdot N_p \cdot [M]_p} \quad [l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (34)$$

mit:

$[M]_p$  = Monomerkonzentration in den Latexteilchen [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ], ermittelt am Ende der Phase II, in der die Monomertropfen verschwinden [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

$\bar{n}$  = Mittelzahl der aktiven Radikale pro Partikel (0,5)

$N_A$  = Avogadro-Zahl;  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Die Mittelzahl der aktiven Radikale pro Teilchen  $\bar{n}$  wird mit 0,5 festgelegt unter der Annahme, daß die Desorption und Absorption der Radikale in etwa gleich schnell abläuft, so daß sich ein halbes aktives Radikal pro Partikel ergibt, was den Fall II der SMITH-EWART-Theorie (0-1-Theorie) für hydrophobe Monomeren entspricht<sup>[33]</sup>. Die Ergebnisse von  $R_p$  und  $k_p$  sind in Tabelle 7 dargestellt:

Tabelle 7: Kinetische Parameter in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration

Versuch	Emulgatorkonz. [ $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ]	$R_P$ [ $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$k_P$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]
EP32	5,5	4,88	769
EP31	9,7	10,16	188
EP26	13,2	10,26	149
EP27	17,0	15,40	143

Bei einer Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC liegt die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich unterhalb der bei einer Konzentration oberhalb der CMC. Es ist ein Anstieg der  $R_P$ -Werte von 4,88 bis  $15,4 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  bei gleichzeitig steigender Emulgatorkonzentration erkennbar. Oberhalb der CMC liegen dagegen die  $k_P$  – Werte in einem engen Bereich zwischen 143 und 188, mit einem Durchschnittswert von 160. Die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten sollten unverändert bleiben, diese Abweichungen sind aber im Rahmen der ermittelten experimentellen Daten tolerierbar. Es werden die Partikelgrößen gegen die Zeit aufgetragen, wie Abb. 20 zeigt, um das Partikelwachstum zu verdeutlichen:

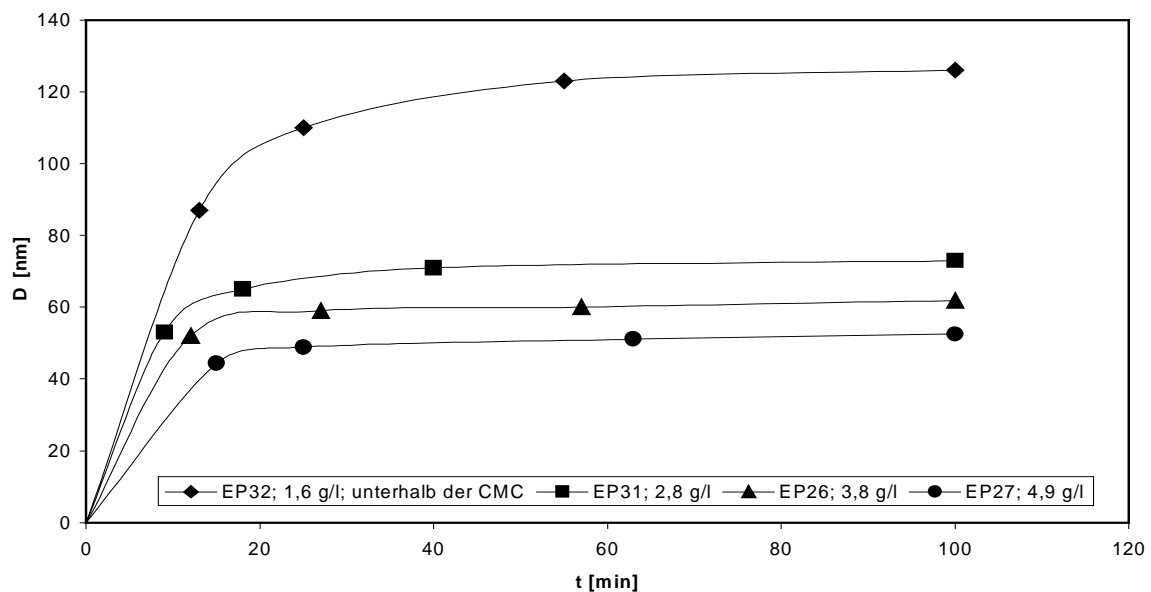


Abb. 20: Einfluß der Emulgatorkonzentration auf die Partikelgrößen. [MDG] = 168 mmol/l; [KPS] = 0,4 Gew.-% (bzgl. Monomer);  $T = 60^\circ\text{C}$

Ähnlich wie die Umsatz-Zeit-Kurven verhalten sich auch die Partikelgröße-Zeit-Kurven. Es fällt auf, daß bei einer Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC durchaus eine stabile Latex aufgebaut wird, die gebildeten Partikel mit 126 nm aber deutlich größer sind als bei den anderen drei Versuchen. Das ist auf den Mangel an Emulgator und die homogene Nukleierung zurückzuführen (s.u.).

Es ist deutlich der Zusammenhang zwischen Emulgatorkonzentration und Partikelgröße erkennbar.

Einen interessanten Verlauf zeigen auch die Partikelzahl-Zeit-Kurven in Abb. 21:

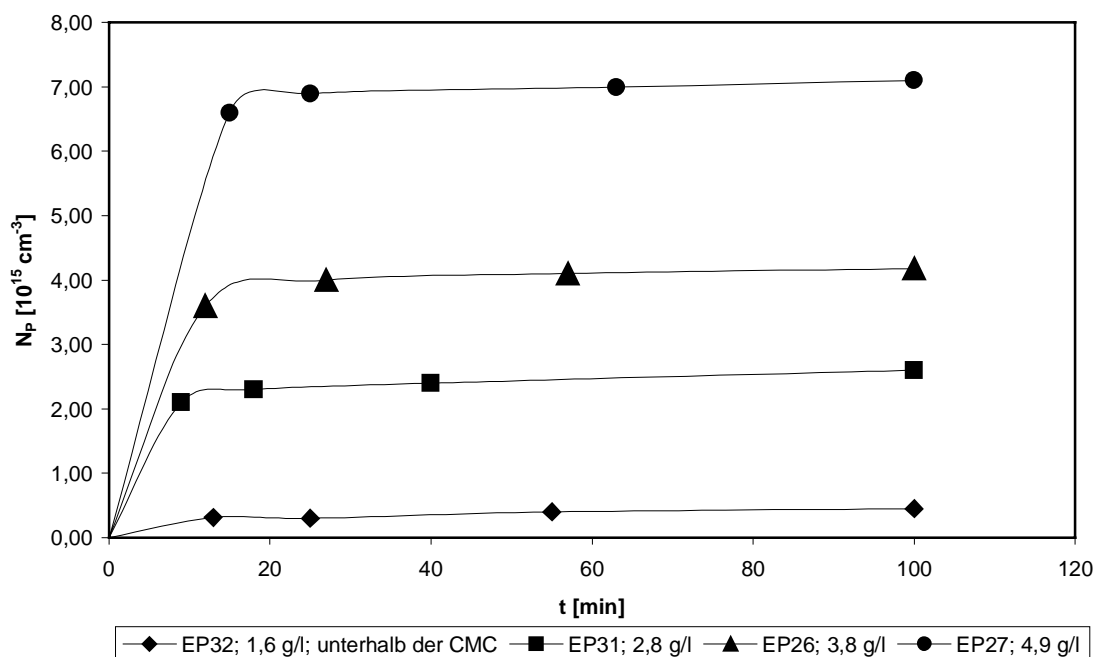


Abb. 21: Einfluß der Emulgatorkonzentration auf die Partikelzahl. [MDG] = 168 mmol/l; [KPS] = 0,4 Gew.-% (bzgl. Monomer); T = 60°C

Allen Kurven ist gemeinsam, daß sie zu Beginn sehr schnell zu einem Maximalwert ansteigen, wonach die Zahl der Partikel nur noch langsam wächst. Es ist die zweite Phase der Emulsionspolymerisation gut zu erkennen, bei der dann die  $N_p$  konstant bleiben sollte, was den Kurvenverlauf von EP31, EP26, EP27 entspricht.

Bei EP32 unterhalb der CMC hat man einerseits deutlich weniger und viel größere Partikel. Da mangels Emulgator hier die homogene Nukleierung vorherrscht, kann es passieren, daß die primären Partikel nicht stabil genug sind und untereinander koagulieren, bis sie eine stabile Ladung bekommen. Die Zahl der Teilchen sinkt also zuerst, bis sie sich dann stabilisiert

und dann im Laufe der Polymerisation konstant bleibt, die Teilchen wachsen weiter.

Die nun folgende Abb. 22 soll noch einmal den Zusammenhang zwischen Emulgatorkonzentration und der Größe und Zahl der Partikel in der Endlatex verdeutlichen:

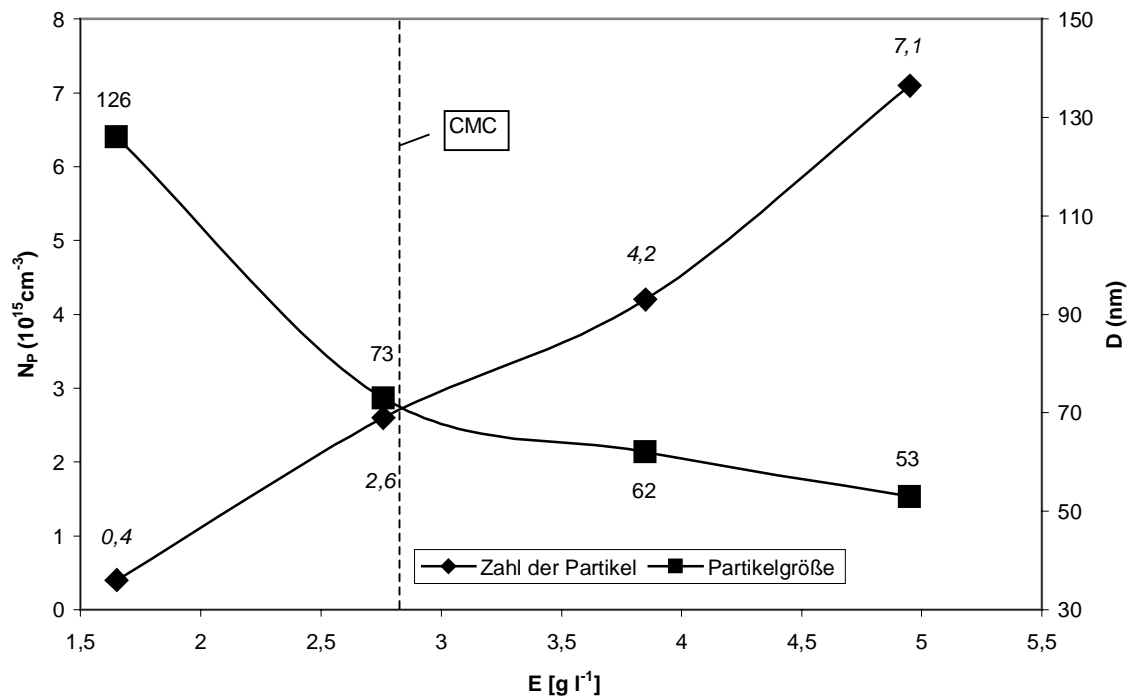


Abb. 22: Einfluß der Emulgatorkonzentration auf die Zahl und Größe der Partikel. [MDG] = 168 mmol/l; [KPS] = 0,4 Gew.-% (bzgl. Monomer); T = 60°C

Die Tendenzen sind eindeutig zu erkennen und bestätigen die Theorie. Damit sind die Gesetzmäßigkeiten, die für bekannte Systeme mit „klassischen wasserunlöslichen Monomeren“ wie z.B. Styrol gelten, auch auf neue Systeme wie geschützte polymerisierbare Saccharidderivate anzuwenden.

Die Abbildung 23 stellt den Zusammenhang zwischen mittleren Molekulargewicht und Emulgatorkonzentration dar:

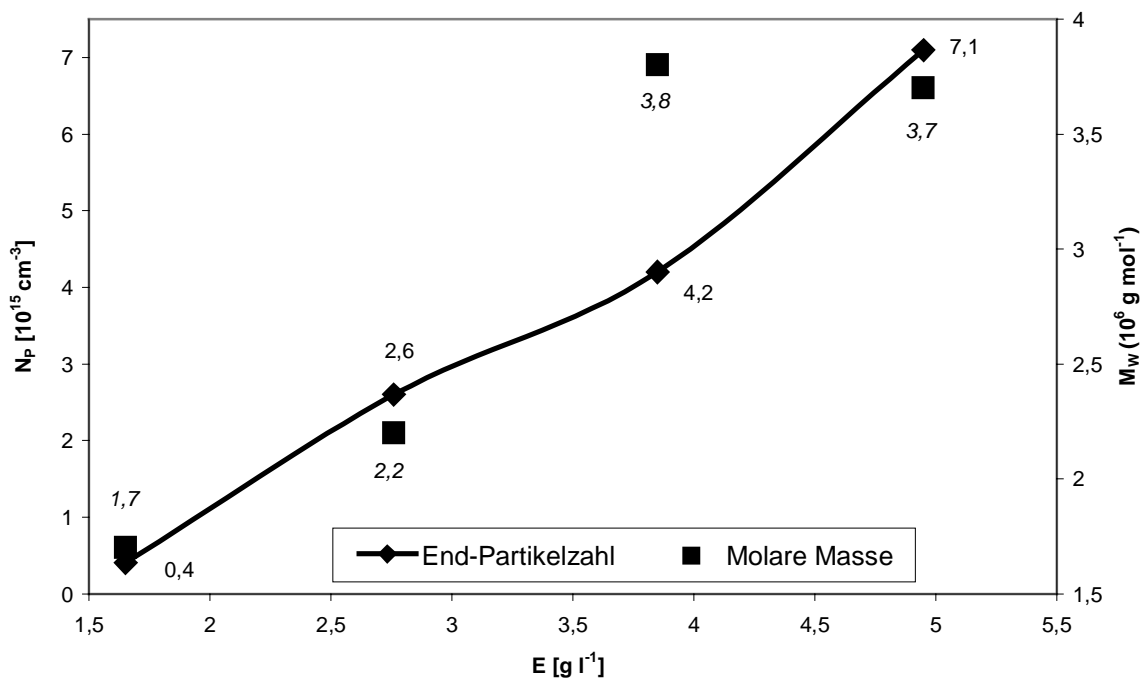


Abb. 23: Einfluß der Emulgatorkonzentration auf das mittlere Molekulargewicht. [MDG] = 168 mmol/l; [KPS] = 0,4 Gew.- % (bzgl. Monomer); T = 60°C

Das Diagramm zeigt ein tendenziell ansteigendes Molekulargewicht bei zunehmender Emulgatorkonzentration. Das ist darauf zurückzuführen, daß einer gleichbleibenden Menge an Initiator und gebildeter Radikale eine zunehmende Zahl an Teilchen gegenübersteht. Damit werden pro Teilchen weniger Ketten gestartet und das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad nehmen zu. Das etwas erhöhte Molekulargewicht bei Versuch EP27 ist mit dem begrenzten linearen Bereich der Säule erklärbar (200 bis 2.000.000  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



### 5.2.2 Variation der Initiatorkonzentration

Um den Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Zahl und Größe der Partikel zu untersuchen, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Zudem soll auch hier die Polymerisationsgeschwindigkeit genauer untersucht werden.

Vorgegeben wurde eine Emulgatorkonzentration [E] von 5 Gew.-% bezüglich des Monomers. Sie lag dabei mit 2,8 g/l deutlich oberhalb der CMC von SDS (2,8 g/l)<sup>[95]</sup>. Die Monomerenkonzentration in der dispersen Phase lag wieder bei 168 mmol/l.

Die Initiatorkonzentration wurde von 0,2 Gew.-% bezüglich des Monomers ausgehend jeweils verdoppelt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt die Tabelle 8:

Tabelle 8: Ergebnisse der Homopolymerisationen

Versuch	Initiatorkonz. bzgl. Monomer	Umsatz*	TS	D	Polydisp.	$\zeta$	N <sub>P</sub>
	[Gew-%]	[%]	[%]	[nm]	[-]	[mV]	[10 <sup>18</sup> l <sup>-1</sup> ]
EP34	0,2 (0,4 mmol/l)	91	5,0	78	0,158	-32,8	2
EP31	0,4 (0,8 mmol/l)	96	5,3	73	0,123	-33,1	2,6
EP33	0,8 (1,6 mmol/l)	92	5,1	65	0,114	-31,3	3,5

\* Umsätze zum Ende der Polymerisation

TS = Trockensubstanz an Polymeren am Ende der Polymerisation

D = Endpartikelgröße

$\zeta$  = Zeta-Potential

N<sub>P</sub> = Zahl der Partikel am Ende der Polymerisation

Deutlich erkennt man bei steigender Initiatorkonzentration eine zunehmende Zahl der Latexpartikel. Das ergibt sich aus der Tatsache, daß ein Gleichgewicht zwischen wachsenden Polymerpartikeln und unbesetzten Mizellen besteht. So bedeckt nur ein bestimmter Teil des Emulgators die Oberfläche der Polymerpartikel, der andere Teil ist in Form von unbesetzten Micellen gelöst. Die unbesetzten Micellen und die Polymerpartikel konkurrieren um die gebildeten Radikale. Je mehr Radikale nun pro Sekunde gebildet werden, desto eher steigt die Zahl der Polymerpartikel an und die Zahl der freien Micellen sinkt. Folglich erhält man eine

größere Zahl an Partikeln, je mehr Initiator zugesetzt wird<sup>[97]</sup>. Da nun aber bei steigender Initiatorkonzentration mehr Polymerpartikel gebildet werden, aber die Konzentration an Monomeren gleich bleibt, kann die Partikelgröße nicht konstant bleiben. Die zusätzliche Zahl an Partikeln bei gleichbleibender Menge an Monomer bedeutet abnehmende Partikelgrößen bei zunehmender Initiatorkonzentration. Die Höhe des Zetapotentials entspricht denen von stabilen Dispersionen notwendigen Werten.

Zur kinetischen Betrachtung der Ergebnisse werden die Umsätze in Abb. 24 gegen die Zeit aufgetragen:

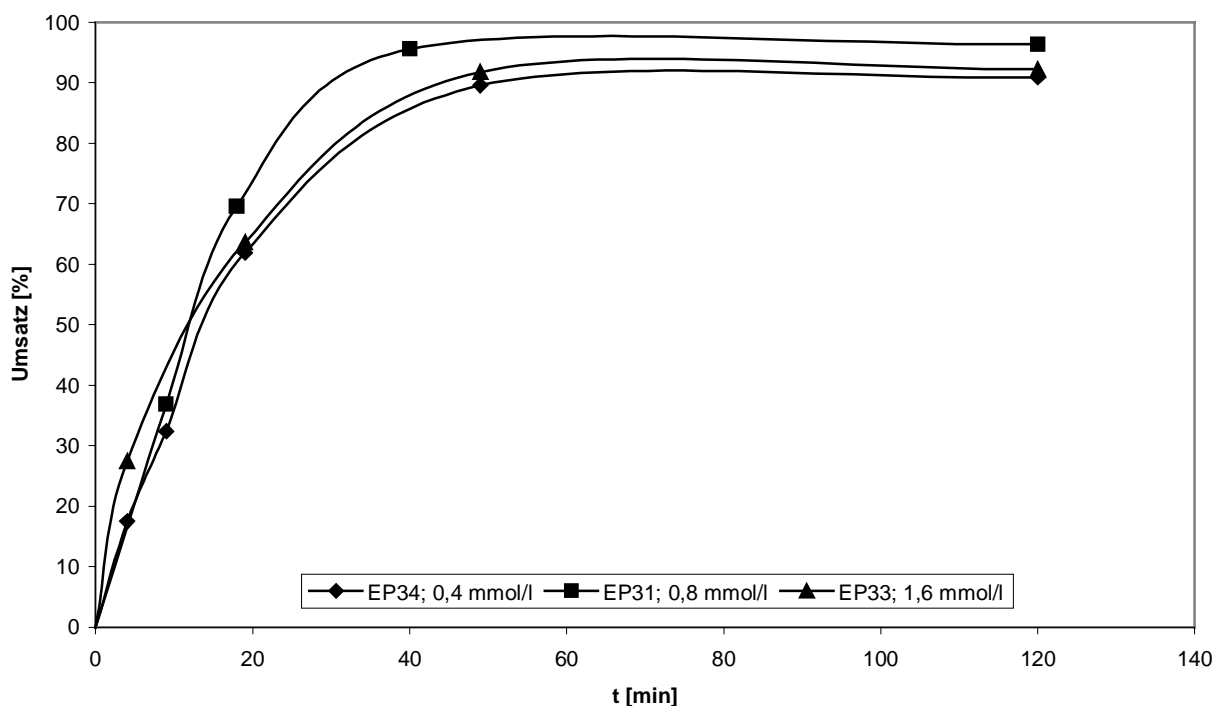


Abb. 24: Einfluß der Initiatorkonzentration auf den Verlauf der Umsätze. [MDG] = 168 mmol/l; [SDS] = 5 Gew.-% (bzgl. Monomer); T = 60°C

Die Variation der Initiatorkonzentration bewirkte eine geringfügig unterschiedliche Steigung der Umsatz/Zeit-Kurven in der Wachstumsphase der Polymerisation (20-40 % Umsatz). Das entspricht der Tatsache, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit generell mit steigender Initiatorkonzentration zunimmt<sup>[97]</sup>. Aus der Steigung der Umsatz/Zeit-Kurven ergeben sich unter Berücksichtigung von Gleichung (33) die Polymerisationsgeschwindigkeiten  $R_p$ . Die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_p$  wurden nach der Gleichung (34) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt:

Tabelle 9: Kinetische Parameter in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration

Versuch	Initiatorkonz. [ $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ]	$R_p$ [ $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$k_p$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]
EP34	0,4	8,3	224
EP31	0,8	10,16	188
EP33	1,6	13,0	221

Erwartungsgemäß steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit von 8,3 auf  $13,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  bei einer Erhöhung der Initiatorkonzentration von 0,4 auf 0,8  $\text{mol l}^{-1}$  an. Dagegen bleiben die  $k_p$ -Werte in etwa konstant bei einem Durchschnittswert von 211. Damit liegt der ermittelte  $k_p$ -Wert von MDG im Bereich Alkylacrylate und -methacrylate, der  $k_p$  für Methylmethacrylat liegt z.B. zwischen 650-730 und für Butylacrylat bei ca. 300<sup>[65]</sup>.

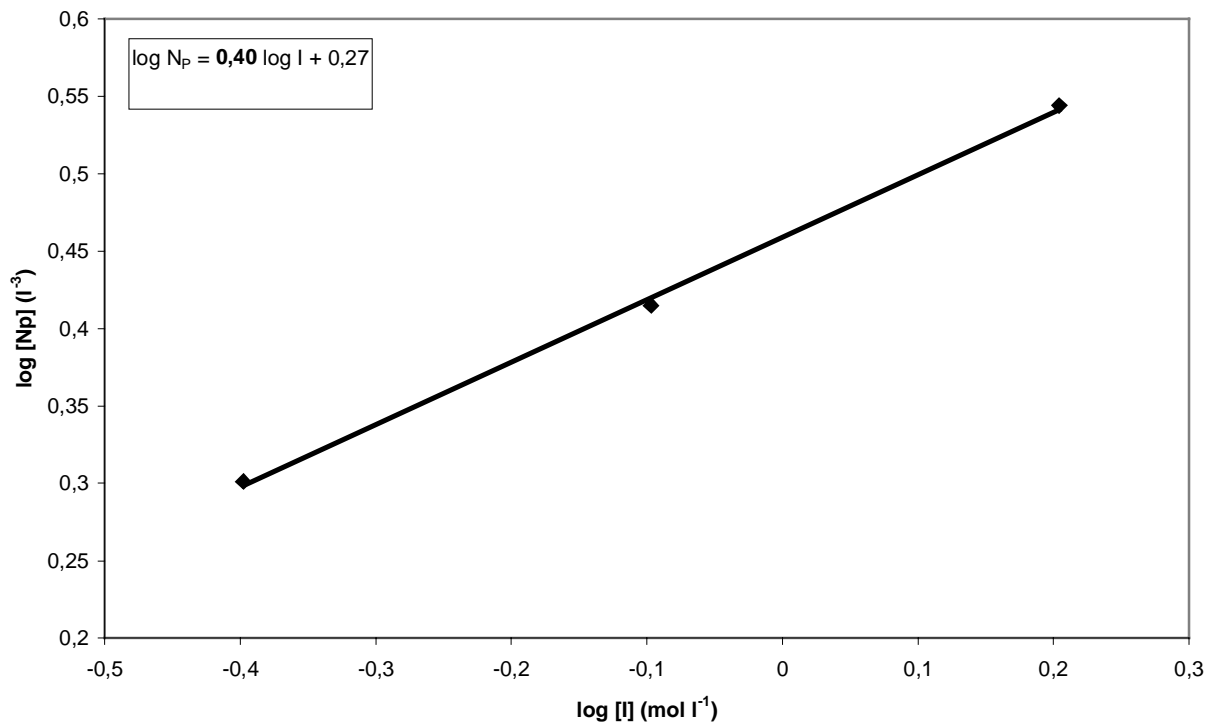


Abb. 25: Einfluß von  $\log [KPS]$  auf  $\log N_p$ .  $[MDG] = 168\text{ mmol/l}$ ;  $[SDS] = 5\text{ Gew.-%}$  (bzgl. Monomer);  $T = 60^\circ\text{C}$

Die in Abbildung 25 erkennbare Abhängigkeit von **0,4** stimmt mit der theoretischen Annahme überein, was das Modell der Nukleierung von HARKINS, SMITH und EWART für hydrophobe Monomere wie Styrol bestätigt<sup>[29-32]</sup>.

Zur Betrachtung der Entwicklung des Molekulargewichts in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration, werden diese in Abbildung 26 gegeneinander aufgetragen:

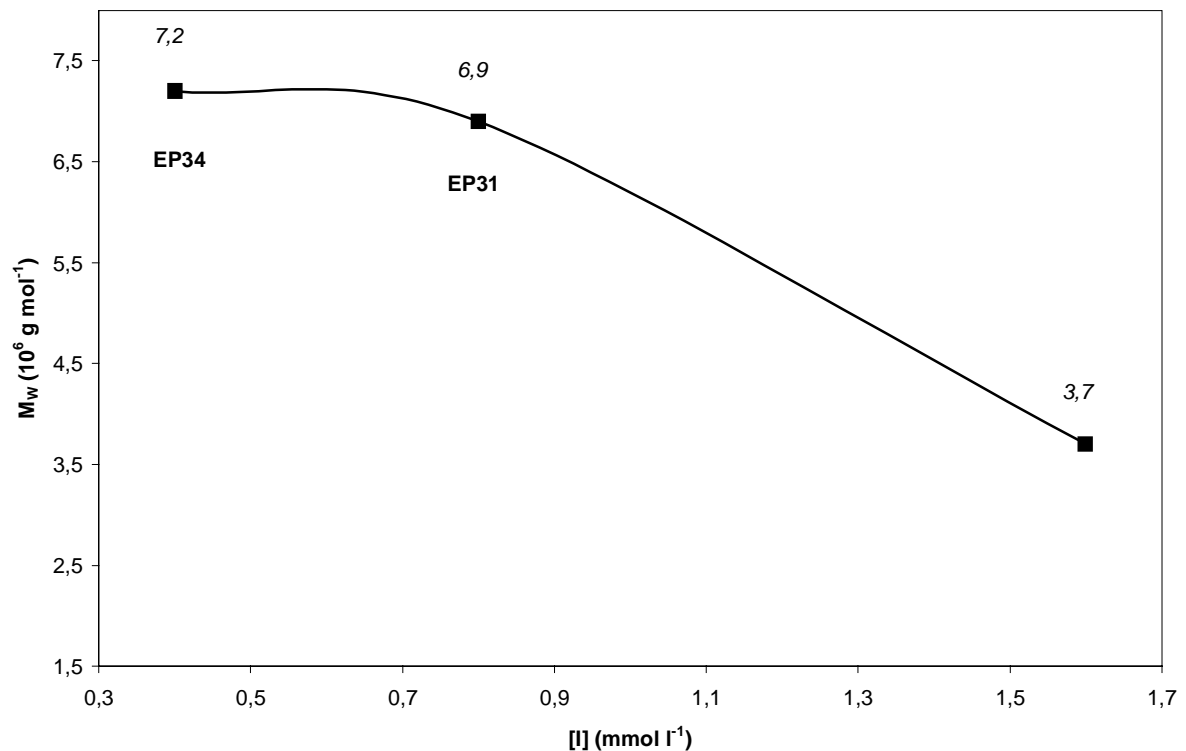


Abb. 26: Einfluß der Initiatorkonzentration auf das Molekulargewicht. [MDG] = 168 mmol/l; [SDS] = 5 Gew.- % (bzgl. Monomer); T = 60°C

Bei einer Erhöhung der Initiatorkonzentration erhält man niedrigere molare Massen, sofern die Menge des eingesetzten Monomeren und Emulgators gleich bleiben. Es werden pro Partikel mehr Ketten gestartet, der Polymerisationsgrad und damit auch die molare Masse nehmen ab.

### 5.2.3 Variation des Feststoffgehaltes

Der Einfluß des Feststoffgehaltes auf die Zahl und Größe der Partikel und die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde in folgender Versuchsreihe untersucht.

Vorgegeben wurde eine Emulgatorkonzentration E von 5 % bezüglich des Monomers. Sie lag dabei mit 2,8 g/l oberhalb der CMC von SDS (2,8 g/l)<sup>[95]</sup>. Die Initiatorkonzentration [KPS] lag bei 0,4 Gew.-%, bezüglich des Monomers. Die Monomerenkonzentration [MDG] in der dispersen Phase wurde von 168 mmol/l in zwei Schritten jeweils verdoppelt. Es ist zu beachten, daß die absolute Konzentration an Emulgator in der Wasserphase ebenso verdoppelt wurde, da die jeweilige Menge immer der Konzentration des Monomeren angepaßt wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt die Tabelle 10:

Tabelle 10: Ergebnisse der Homopolymerisationen bei 60°C im Batch-Verfahren

Versuch	Monomerkonz.	Umsatz*	TS	D	Polydisp.	$\zeta$	$N_P$
	mmol l <sup>-1</sup>	[%]	[%]	[nm]		[mV]	[10 <sup>18</sup> l <sup>-1</sup> ]
EP22	168	96	5,0	50	0,098	-34,5	7,6
EP23	336	99	8,9	50	0,103	-36,5	13,6
EP25	672	82	16,3	68	0,115	-31,4	9,9

\* Umsätze zum Ende der Polymerisation

TS = Trockensubstanz an Polymeren am Ende der Polymerisation

D = Endpartikelgröße

$\zeta$  = Zeta-Potential

$N_P$  = Zahl der Partikel am Ende der Polymerisation

Die Umsätze sind recht hoch, außer bei EP25. Hier ist ein Teil des Polymers an der Reaktorwand und am Rührer ausgefallen. Solche Ablagerungen sind hier beim Batch-Verfahren unvermeidlich, da das sehr reaktive Monomer bei 60°C dickflüssig ist und die Tröpfchen daher leicht miteinander oder mit den Glasteilen des Reaktors verkleben. Die realen Umsätze sollten daher bei EP25 deutlich höher sein. Das Abwiegen der Ablagerungen wurde im Experiment nicht durchgeführt.

Die Partikelgrößen sind bei den Polymerisation EP22 und EP23 mit 50 nm identisch.

Der Trend zu einer größeren Zahl an Partikel bei gleichbleibender Partikelgröße setzt sich bei EP25 mit einem Monomerenfeed von 20 % nicht fort. Es konnten vom Emulgator nicht mehr so viel Partikel wie in den Versuch EP23 stabilisiert werden, die größere Menge an Monomeren wurde mit einer höheren Partikelgröße kompensiert. Auch der Rückstand im Reaktor mit immerhin 18,5 % der Gesamtmenge an möglichen Polymer wirkt sich vermindern auf die Zahl der Partikel aus.

Die Höhe des Zetapotentials entspricht denen von stabilen Dispersionen notwendigen Werten.

Folgende Abbildung 27 zeigt den Verlauf der Umsätze:

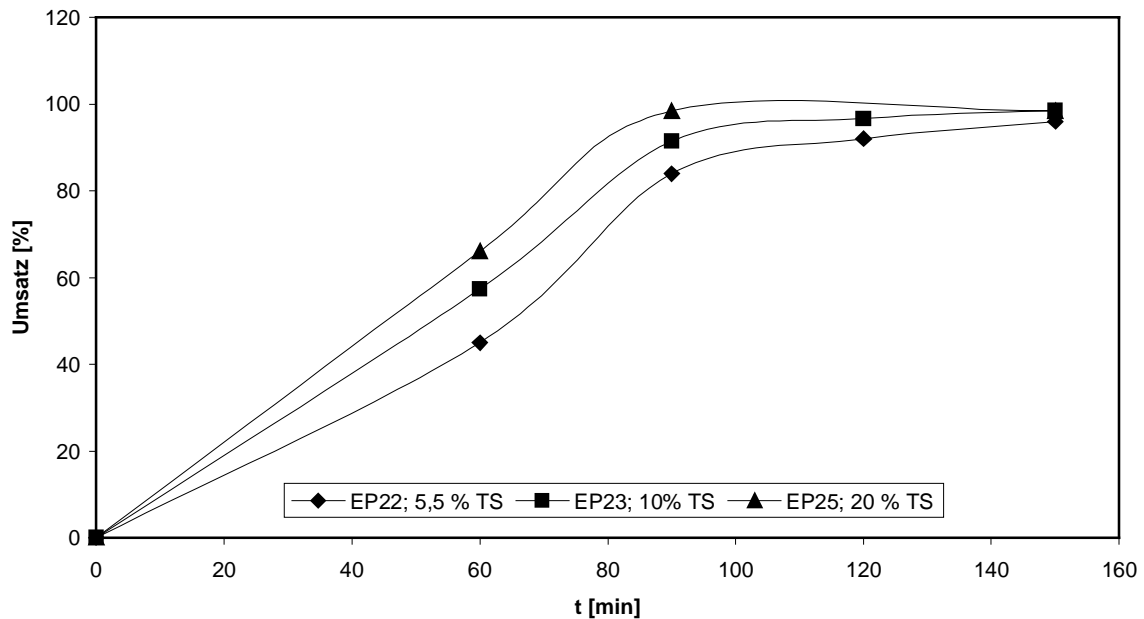


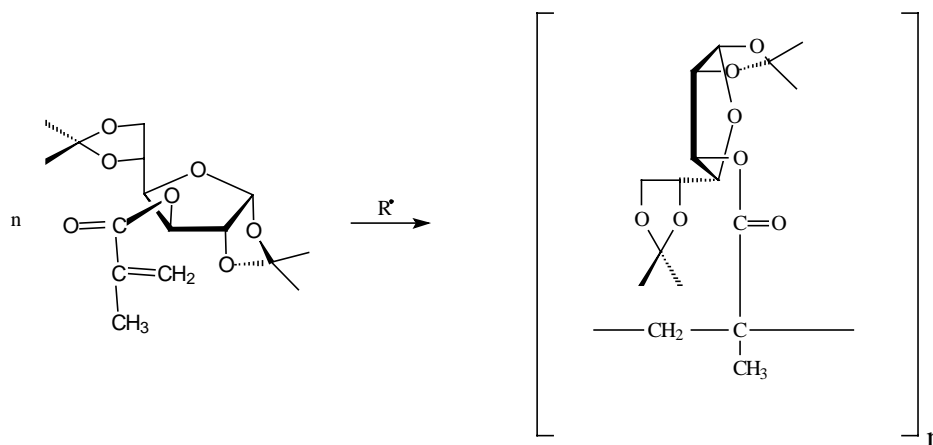
Abb. 27: Einfluß des Feststoffgehaltes auf den Verlauf der Umsätze. [KPS] = 0,4 Gew.- %; [SDS] = 5 Gew.- % (beide bzgl. Monomer); T = 60°C

Beim Betrachten der Kurven fällt auf, daß mit zunehmenden Feststoffgehalt die Steigung der Umsatzkurven und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit zunimmt. Dieser Anstieg ist nicht eindeutig auf die steigende Monomerkonzentration zurückzuführen. Vielmehr wurden, wie bereits schon erwähnt, auch die absoluten Konzentrationen an Initiator und Emulgator erhöht, und zwar in den selben Maß, wie die initiale Monomerenkonzentration erhöht wurde. Dieses könnte die Kinetik beeinflusst haben.



### 5.2.4 Thermische Eigenschaften der Polymere

Das Homopolymer Poly[3-*O*-Methacryloyl-1,2,5,6-diisopropyliden-D-glucose] (PMDG) besteht aus der durch das Polymethylmethacrylat gebildeten Hauptkette, an der die sehr voluminösen Saccharid-Bausteine angeordnet sind.



Die Flexibilität der Hauptkette wird dadurch sterisch sehr eingeschränkt so daß PMDG eine hohe  $T_G$  haben sollte.

Die Abbildung 29 zeigt eine DSC-Meßkurve vom PMDG:

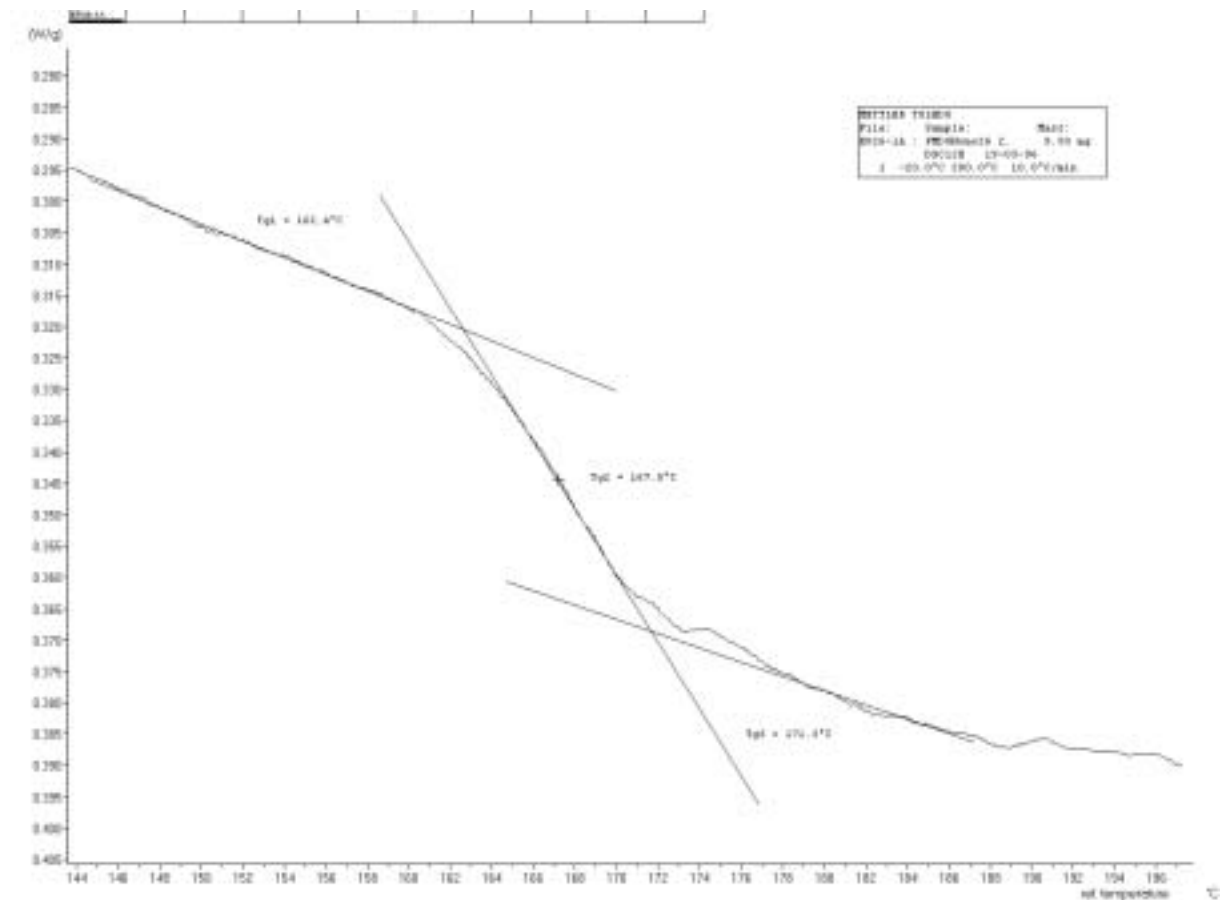


Abb. 29: DSC-Meßkurve des Methacryloyldiacetonglucose-Homopolymers EP26

Erwartungsgemäß liegt die  $T_G$  von PMDG recht hoch bei 167°C.

### 5.2.5 Rheologische Untersuchung der Latices

Bei der rheologischen Untersuchung von Polymerlatices geht man vom newtonschen Fließverhalten aus. Einige ausgewählte Latices wurden auf ihre Scherviskosität ( $\eta$ ) hinsichtlich unterschiedlichen Polymergehaltes und Partikelgrößen untersucht. Erwartet wird eine Zunahme der Scherviskosität bei steigendem Gehalt an Polymerem (Trockensubstanz, TS) und, sofern die Empfindlichkeit der Geräte das zuläßt, auch eine Zunahme der Scherviskosität bei abnehmender Partikelgröße. Dazu wurden Fließkurven der Latices EP22, 23, 25, 26, 27 aufgenommen. Die Fließkurven konnten in diesen Fall mit zwei Geräten aufgenommen werden (siehe Experimenteller Teil).

In den Abbildungen 30 und 31 sind die Fließkurven, aufgenommen mit einer Kegel/Platte-Anordnung (Haake-Rheostress 100), dargestellt:

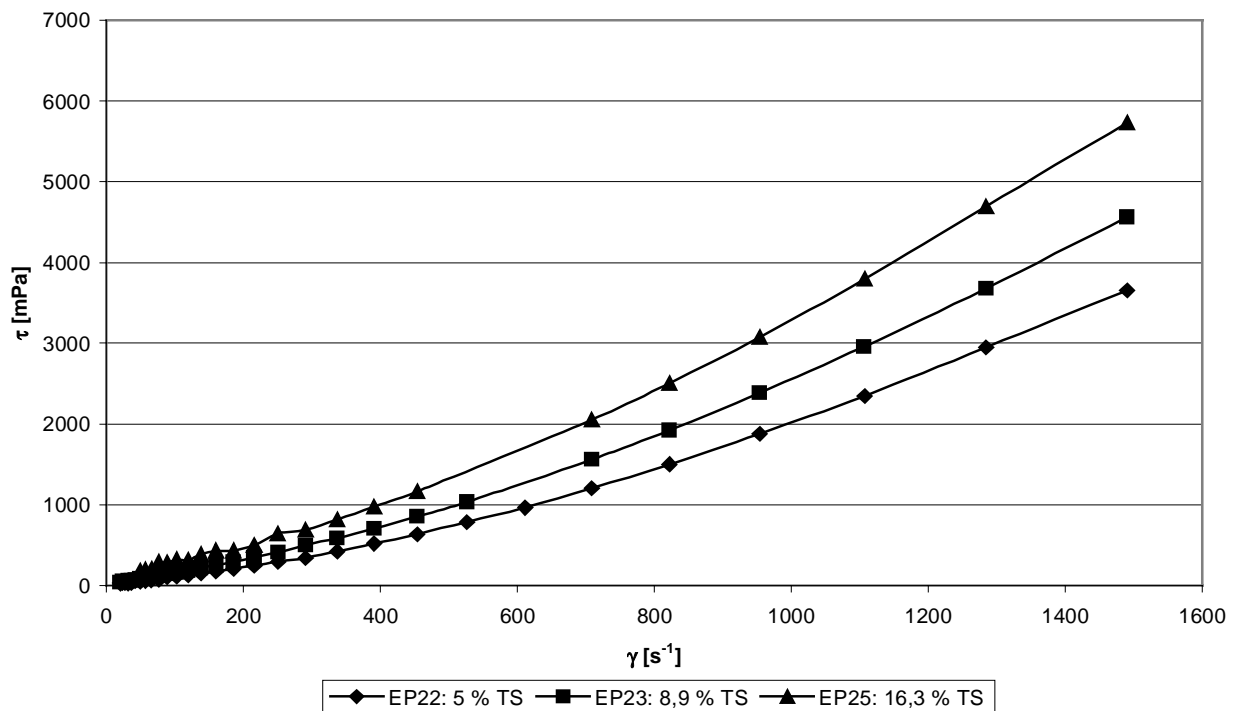


Abb. 30: Schubspannungen  $\tau$  der einzelnen Versuche, aufgetragen gegen die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$

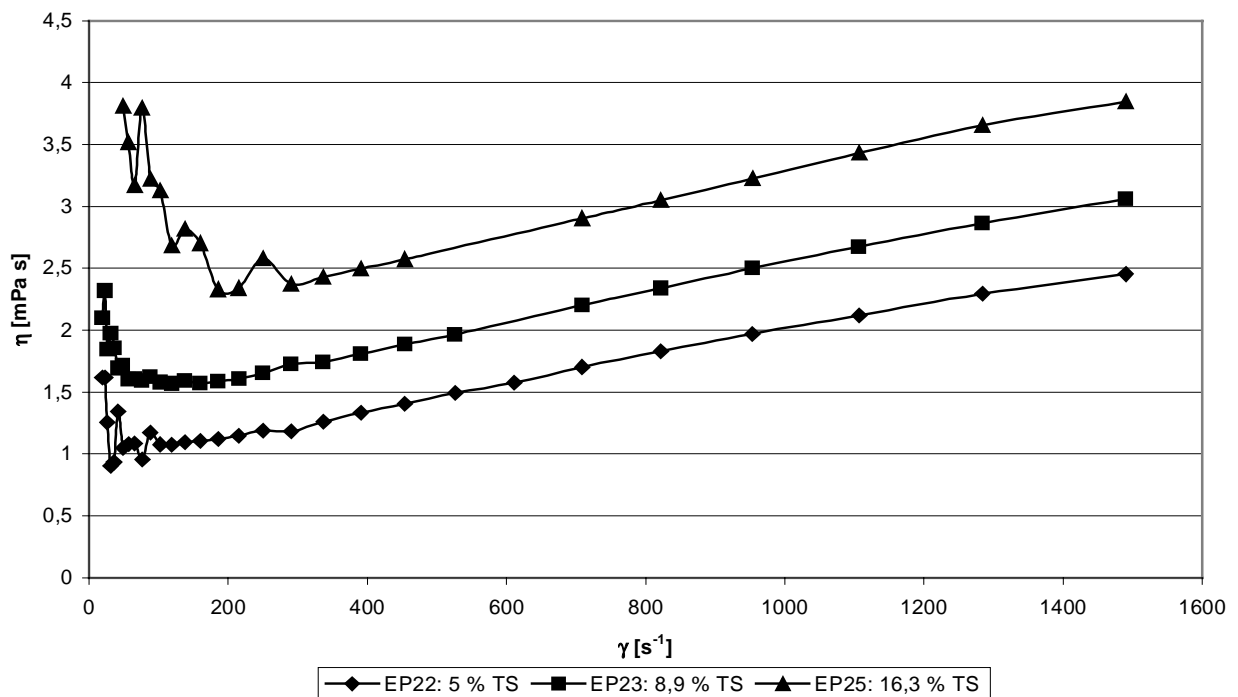


Abb. 31: Scherviskositäten  $\eta$  der einzelnen Versuche, aufgetragen gegen die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$

Die Schubspannungen steigen in erster Näherung linear mit zunehmender Schergeschwindigkeit an, was das newtonsche Verhalten der Latices belegt<sup>[79a]</sup>.

Die resultierenden Fließkurven (Messung der Scherviskosität) sind am Anfang sehr unregelmäßig und steigen bei höheren Schergeschwindigkeiten etwas an. Das erweckt den Eindruck nicht-newtonschen Verhaltens, da die Scherviskosität sich bei steigender Schergeschwindigkeit nicht ändern sollte. Betrachtet man den Anstieg quantitativ etwas genauer, so liegt er lediglich zwischen 1-2 mPa s über den ganzen Bereich. Das ist sehr wenig und vermutlich gerätebedingt, da die Empfindlichkeit des Gerätes bei derartig niedrig viskosen Fluiden begrenzt ist. Die Unregelmäßigkeiten bei einer Scherrate unter  $400 \text{ s}^{-1}$  sind auf einen Gerätefehler zurückzuführen. Aus den Kurven läßt sich insbesondere bei Abb. 32 erkennen, daß die Viskosität mit zunehmender Trockensubstanz an Polymer steigen. Deutlich hebt sich EP25 mit 16,3 % TS von den anderen Kurven ab. Relativ niedrig liegt die Fließkurve von EP22 mit 5 % TS.

Die folgende Tabelle zeigt die mit den Haake-Rheostress 100 (koaxiale Kegel/Platten-Anordnung) ermittelten Viskositäten. Sie stellen über die jeweils gesamte Fließkurve gemittelte Werte dar:

Tabelle 11: Scherviskositäten der einzelnen Versuche (koaxiale Kegel/Platten-Anordnung)

Versuch	TS	$\eta$	D
	[%]	[mPa s]	[nm]
<b>EP22</b>	5,0	1,38	50
<b>EP23</b>	8,9	1,93	50
<b>EP25</b>	16,3	3,00	68

Die Scherviskositäten werden in Abb. 32 gegen die Trockensubstanz an Polymer aufgetragen:

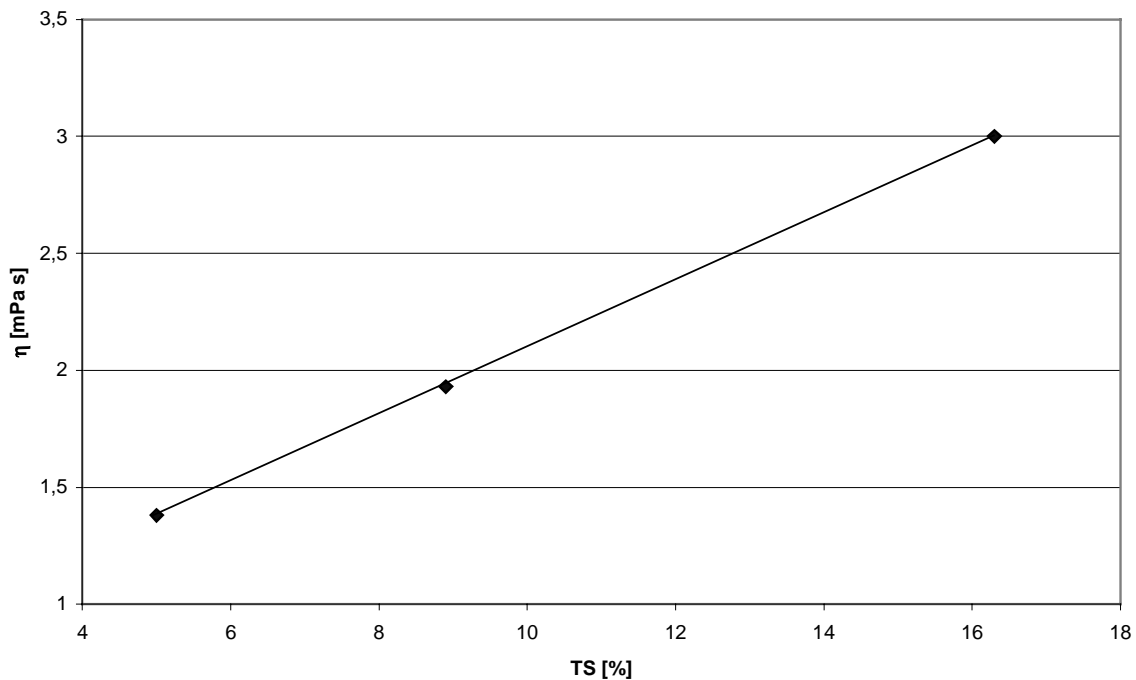


Abb. 32: Abhängigkeit der Scherviskosität von der Trockensubstanz an Polymeren der einzelnen Latices bei koaxialer Kegel/Platte-Meßanordnung

Die Abhängigkeit der Viskositäten von der Trockensubstanz an Polymer ist linear.

Eine andere Meßeinrichtung mit koaxialer Zylinder Anordnung (Contraves-LowShear30) stand für diese Versuchsreihe glücklicherweise noch zur Verfügung. Sie hatte den Vorteil einer relativ großen Scherfläche und damit einer besseren Messung von niedrigen Viskositäten. Der Nachteil des Gerätes war die umständliche Ablesung, bei der man sich genau an ein Betriebssystem halten muß. Eine weitere Anwendung des Gerätes im Rahmen dieser Arbeit war leider nicht mehr möglich, da das sehr alte Gerät ausfiel.

Tabelle 12: Scherviskositäten der einzelnen Versuche mit Low Shear 30 (Koaxialer Zylinder-Meßanordnung)

<b>Versuch</b>	TS	$\eta$	D
	[%]	[m Pa s]	[nm]
<b>EP22</b>	5,0	1,18	50
<b>EP23</b>	8,9	1,46	50
<b>EP25</b>	16,3	1,97	68

Die Scherviskositäten werden wieder gegen die Trockensubstanz an Polymer aufgetragen:

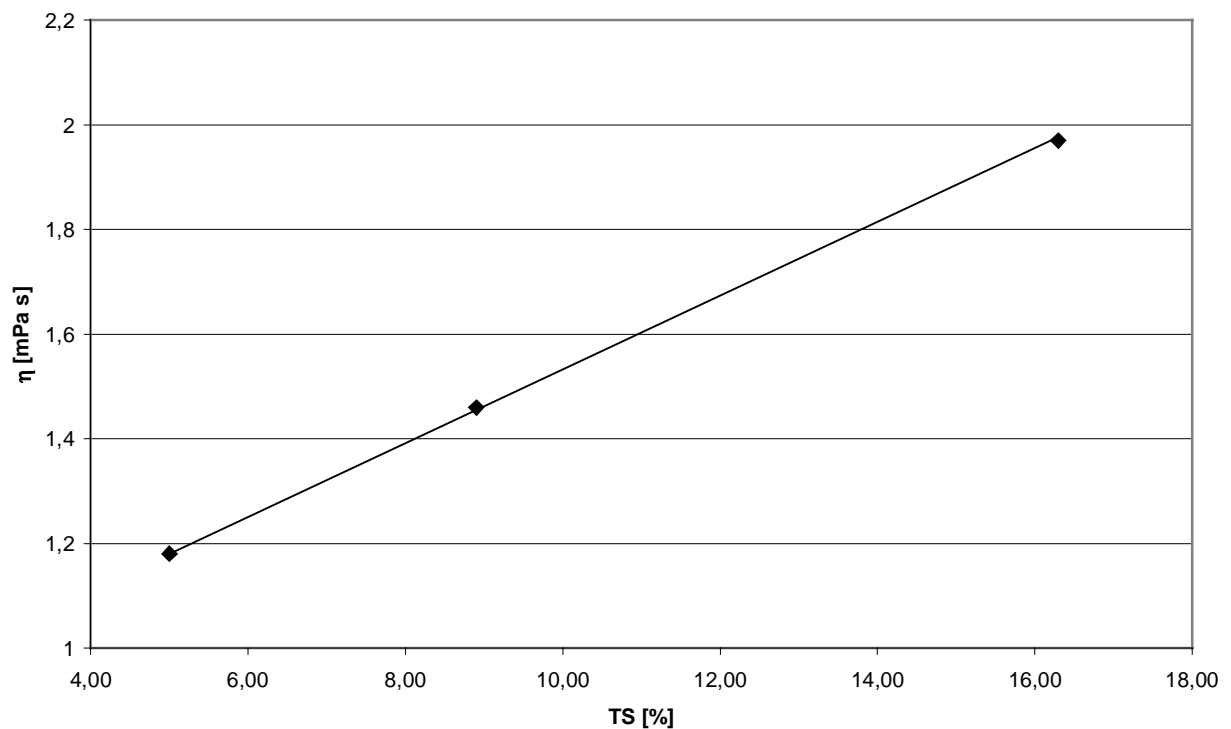


Abb. 34: Abhängigkeit der Scherviskosität von der Trockensubstanz an Polymeren der einzelnen Latices bei Koaxialer Zylinder-Meßanordnung

Die lineare Abhängigkeit ist auch bei dieser Meßreihe gegeben. Die gemessenen Fließkurven sehen beim LowShear-Gerät gleichmäßiger aus. Die Meßanordnung mit zwei koaxialen Zylindern ist für niedrig viskose Fluide vorteilhafter, da die zu scherende Fläche größer ist als

bei der Kegel/Platte Anordnung.

Der Einfluß unterschiedlicher Partikelgrößen ließ sich hier experimentell nicht feststellen.

Dazu sind die Trockensubstanzen an Polymer der untersuchten Latices zu niedrig.

## **6 Copolymerisation von Methacryloyldiacetonglucose mit Butylacrylat in Emulsion im Batch-Verfahren**

Da das MDG als Homopolymer eine für viele Anwendungen zu hohe  $T_G$  hat, muß ein Comonomer ausgewählt werden, welches bei der Copolymerisation schon in kleinen Mengen die  $T_G$  merklich senkt. Es wird ein Kompromiß gesucht zwischen einer relativ niedrigen  $T_G$  und einem trotzdem relativ hohen Saccharidanteil, um dem Gesichtspunkt Nachwachsender Rohstoffe zu entsprechen. Als Comonomer wurde daher Butylacrylat ausgewählt, welches als Homopolymer bereits eine  $T_G$  von  $-56^\circ\text{C}$  hat<sup>[65]</sup>.

### **6.1 Experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems Methacryloyldiacetonglucose (MDG) und Butylacrylat (BA)**

Die unterschiedlichen Methoden zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter wurden bereits in Kapitel 4.2.2 theoretisch abgehandelt. Es sollen nun als erstes die experimentellen Daten mit den Methoden VON FINEMAN-ROSS und KELEN-TUDOS ausgewertet werden, um  $r_1$  und  $r_2$  zu bestimmen. Zur Diskussion der Copolymerisationsparameter werden die experimentellen Daten in einem Copolymerisationsdiagramm dargestellt. Des weiteren kommt noch das Q und e-Schema von ALFREY und PRICE zur Anwendung. Die Schnittpunktmethode von LEWIS-MAYO kommt wegen ihrer Unzulänglichkeit nicht zum Einsatz.

Die einzelnen Versuche wurden bei  $70^\circ\text{C}$  im Batch-Reaktor (60 ml) durchgeführt. Es wurde mit 10 % TS an Monomeren, 5 % Emulgator (SDS) und 0,5 % Initiator (beide bezüglich Monomeren) gearbeitet. Die Konzentration des Emulgators lag oberhalb der CMC. Die Polymerisation wurde jeweils nach 30 s abgebrochen und sofort in eisgekühltem Methanol ausgefällt und über eine 4 A Glasfritte abgenutscht. So wurde der Umsatz gravimetrisch ermittelt. Er blieb bei allen Versuchen unter den vorgeschriebenen 10 %.



Der Anteil an MDG im Feed wurde von 10 bis 80 mol-% variiert. Die Copolymerzusammensetzung wurde mit  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt. Dieses führte zu folgenden Ergebnissen in Tabelle 13-1:

Tabelle 13-1: Ergebnisse der Reaktivitätsbetrachtung (MDG = Methacryloyldiacetonglucose; BA = Butylacrylat)

Versuch	$M_1$ (MDG)	$M_2$ (BA)	$m_1$ (MDG)	$m_2$ (BA)
	Feed		Polymer	
	[mol-%]	[mol-%]	[mol-%]	[mol-%]
1	10	90	24	76
2	20	80	34	66
3	35	65	48	52
4	50	50	62	38
5	65	35	79	21
6	80	20	89	11

Es zeigt sich stets ein erhöhter Einbau von MDG in die Copolymere. Die in der Tabelle 13 dargestellten experimentellen Daten werden nun in den folgenden Berechnungen verwendet.

### 6.1.1 Auswertung nach FINEMAN-ROSS

Die Copolymerisationsgleichung (5) wurde nach FINEMAN-ROSS zu folgenden Ausdruck linearisiert (siehe Kapitel 4.2.2)<sup>[53]</sup>:

$$\frac{x}{y}(y-1) = r_1 \frac{x^2}{y} - r_2 \quad (8)$$

Die nach Gl. (6) im Kapitel 4.2.2 berechneten Werte für  $x$  und  $y$  werden in Gleichung (8) eingesetzt und graphisch ausgewertet (Abb. 35):

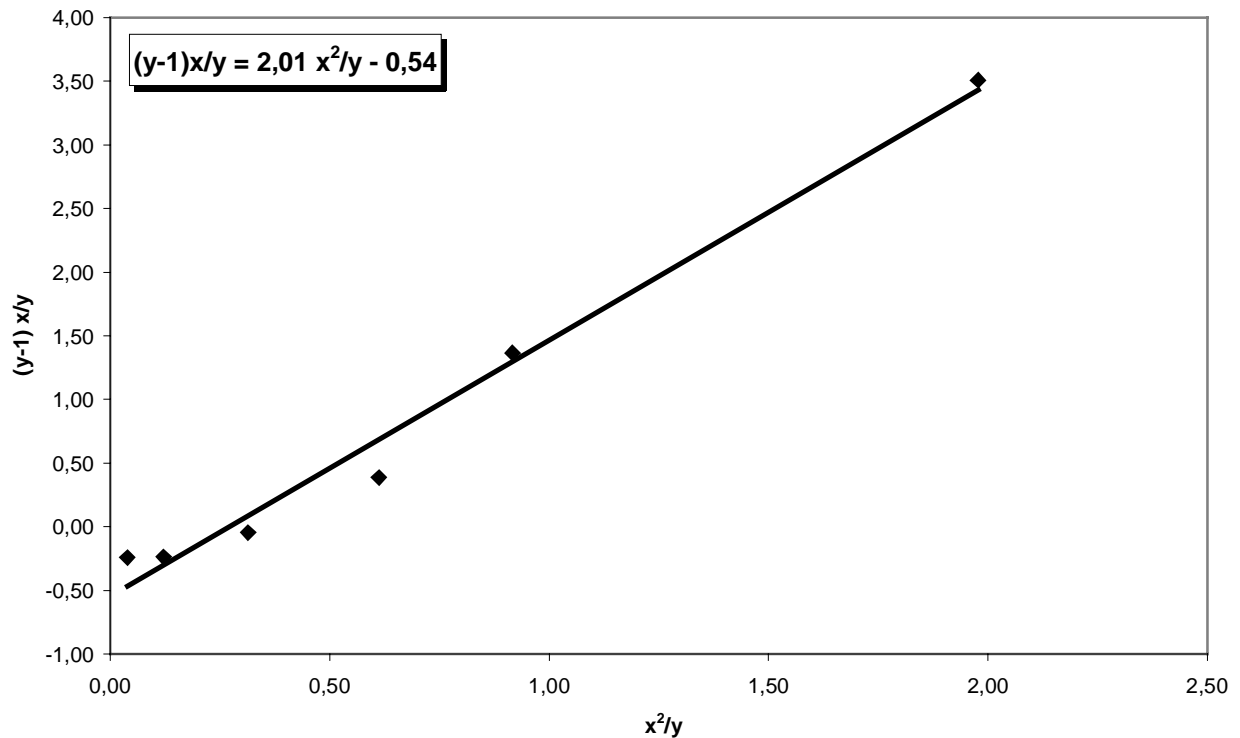


Abb. 35: Graphische Auswertung der Gleichung (8) nach FINEMAN/ROSS

Die aus der in der Formel im Diagramm ersichtlichen Werte für die Copolymerisationsparameter ergeben sich aus Steigung und Achsenabschnitt:

$$r_1 (\text{MDG}) = 2,01 \quad r_2 (\text{BA}) = 0,54$$

Die Werte für die Copolymerisationsparameter unterscheiden sich deutlich. Das MDG hat eine wesentlich höhere Reaktivität als das Butylacrylat. Zum Vergleich die Copolymerisationsparameter des ähnlichen Systems (allerdings Lösungspolymerisation) aus Methylmethacrylat (MMA) und Butylacrylat (BA) <sup>[61,99]</sup>:

$$r_{\text{MMA}} = 1,88 \quad r_{\text{BA}} = 0,43$$

Der Unterschied bei dem oberen Wertepaar beträgt 1,47; beim unteren Wertepaar 1,45. Die  $r$ -Werte des Systems MDG/BA sind also durchaus realistisch.

### 6.1.2 Auswertung nach KELEN-TÜDOS

Diese Methode hat, wie in Kapitel 4.2.2 bereits erwähnt, gegenüber der Methode von Fineman-Ross den Vorteil, daß die Indizes beliebig vertauscht werden können, ohne daß sich die Copolymerisationsparameter ändern. Sie erlaubt ebenso eine einfach graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter und die Überprüfung der Anwendbarkeit der Copolymerisationsgleichung für das jeweilige System.

Die im Kapitel 4.2.2 beschriebene Gleichung (15) wird umgeformt zu:

$$\eta = r_1\xi - \frac{r_2}{\alpha}(1 - \xi) = r_1\xi - \frac{r_2}{\alpha} + \frac{r_2}{\alpha}\xi = -\frac{r_2}{\alpha} + \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi \quad (15a)$$

woraus nach Vereinfachung folgende Geradengleichung entsteht:

$$\eta = a_0 + a_1\xi \quad (15b)$$

mit  $a_0 = -\frac{r_2}{\alpha}$  und  $a_1 = r_1 + \frac{r_2}{\alpha}$  als Achsenabschnitt und Steigung

Nach Berücksichtigung der experimentellen Werte erhält man die graphische Auswertung (Abb. 36):

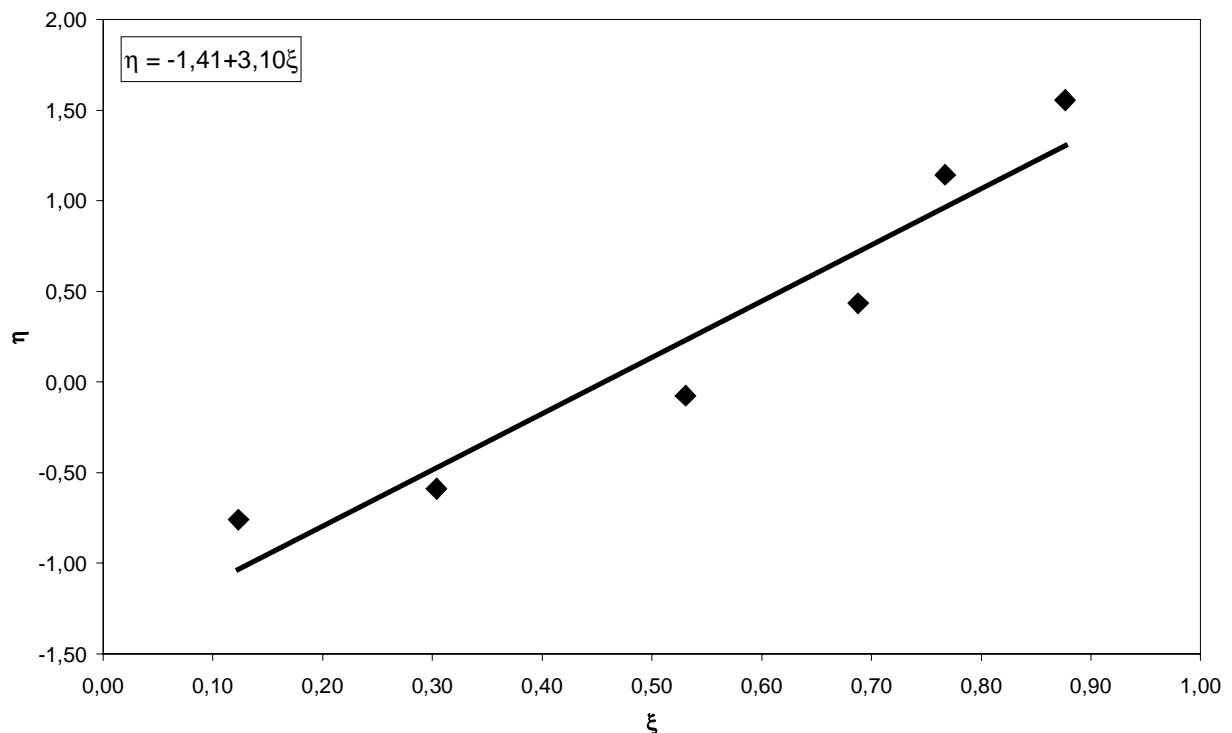


Abb. 36: Graphische Auswertung nach KELEN-TÜDOS

Die Auftragung ist linear, das System läßt sich mit der klassischen Copolymerisationsgleichung beschreiben.

Mit  $\alpha = 0,28$  ergeben sich mit den aus der Formel im Diagramm entnommenen Werten für Steigung und Achsenabschnitt und Einsetzen in Gleichung (15a) und (15b) folgende Werte für die Copolymerisationsparameter:

$$r_1 (\text{MDG}) = 1,68 \qquad r_2 (\text{BA}) = 0,39$$

Die Werte für die Copolymerisationsparameter unterscheiden sich etwas von den mit der Methode von FINEMAN-ROSS ermittelten Werten. Die Produkte der Copolymerisationsparameter weichen deutlich voneinander ab.

Eine Übersicht über die ermittelten Werte gibt die Tabelle 13-2

Tabelle 13-2: Übersicht über die ermittelten Copolymerisationsparameter

<b>Methode</b>	<b><math>r_1</math> (MDG)</b>	<b><math>r_2</math> (BA)</b>	<b><math>r_1 \cdot r_2</math></b>
Fineman-Ross	2,01	0,54	1,08
Kelen-Tudos	1,68	0,39	0,65

### 6.1.3 Copolymerisationsdiagramm

Aus der Tabelle 10 ergibt sich durch Auftragung von  $m_1$  (molarer Anteil von MDG im Copolymer) gegen  $M_1$  (molarer Anteil von MDG im Polymerisationsfeed) das Copolymerisationsdiagramm in Abbildung 37:

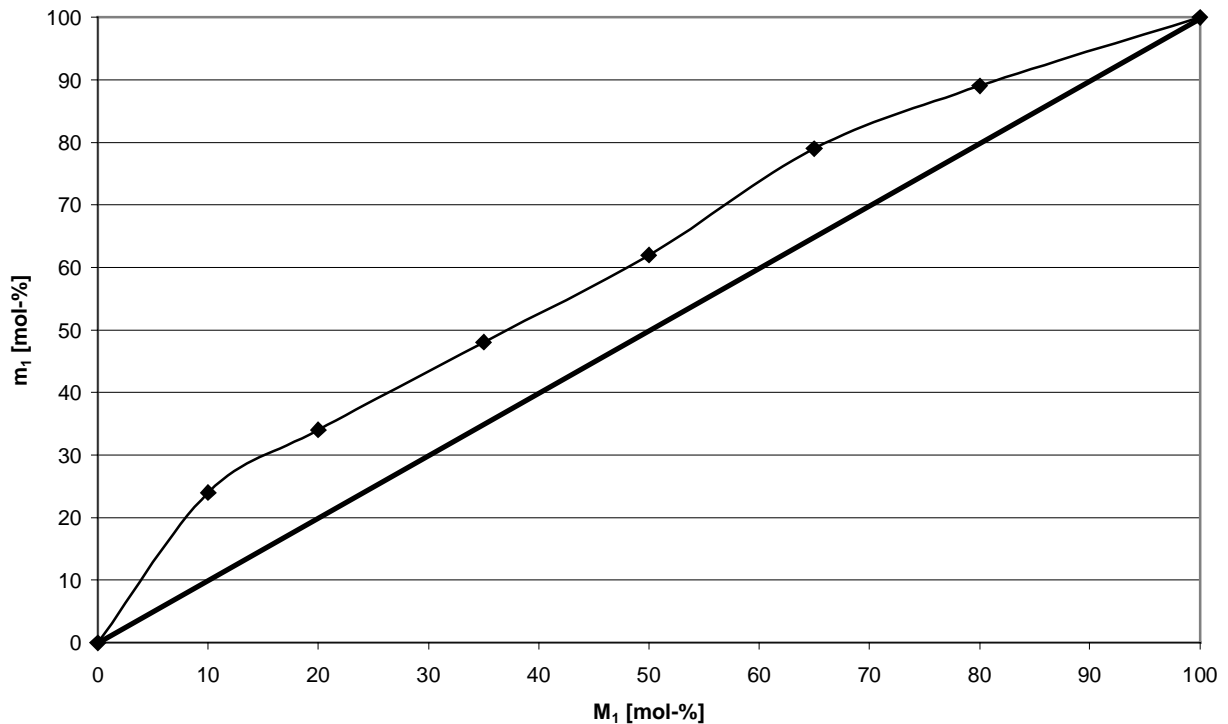


Abb. 37: Copolymerisationsdiagramm des System Methacryloyldiacetonglucose/Butylacrylat

Die fett gezeichnete Diagonale stellt die Azeotropie dar, wo  $r_1$  und  $r_2$  gleich 1 sind. Die resultierende Kurve weist keinen Schnittpunkt (Azeotrop) mit der Diagonalen auf. In der Monographie Vollmert, Band 1<sup>[98]</sup> ist ein ähnliches Diagramm abgebildet, in dem  $r_1 = 2,0$  und  $r_2 = 0,5$  sind.

Das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  liegt bei 1; das System MDG/BA weist ein ähnliches Produkt von  $r_1 \cdot r_2 = 1,08$  auf. Dabei wurden die nach FINEMAN-ROSS ermittelten Copolymerisationsparameter herangezogen, das nach KELEN-TÜDOS ermittelte Produkt von  $r_1 \cdot r_2 = 0,65$  wurde hier nicht berücksichtigt.

Die Kurve charakterisiert das Copolymerisationsverhalten sehr gut. Bei niedrigen Umsätzen wird zuerst das reaktivere Monomer, das MDG, eingebaut. Im weiteren Verlauf der Polymerisation wird dann das verbleibende, weniger reaktive Butylacrylat eingebaut.

Der starke Unterschied bei den Reaktivitäten bedeutet sehr uneinheitliche Copolymere (Kapitel 4.2.3, „composition drift“), da das wesentlich reaktivere MDG zuerst bevorzugt einge-

baut wird, während das Butylacrylat erst im weiteren Verlauf der Reaktion vermehrt eingebaut wird. Um eine gleichmäßige Monomerenverteilung im Copolymer muß man das Semi-Batch-Verfahren mit optimaler Monomerenzudosierung verwenden (Kapitel 4.2.4)<sup>[74]</sup>.

#### 6.1.4 Auswertung nach dem Q- und e-Schema

Zur Anwendung des Q-e-Schemas von ALFREY und PRICE wird die Gleichung (18) aus dem Kapitel 4.2.2 vorausgesetzt:

$$k_{12} = P_1 \cdot Q_2 \cdot e^{-e_1 \cdot e_2} \quad (18)$$

$P_1$  ist ein Maß für die Reaktivität des Monomeren  $M_1$  und  $Q_2$  ein Maß für die Reaktivität des Monomeren  $M_2$ .  $e_1$  und  $e_2$  sind, wie bereits schon erwähnt, Polaritätsterme. Für die Auswertung nach dem Q- und e-Schema müssen die experimentell ermittelten  $r$ -Werte eingesetzt werden. Daher wird die Gleichung (18) nach  $r_1$  und  $r_2$  aufgelöst:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{(-e_1(e_1 - e_2))} \quad (37)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{(-e_2(e_2 - e_1))} \quad (38)$$

Man erhält, nach  $Q_2$  aufgelöst folgenden Ausdruck:

$$Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} e^{(-e_1(e_1 - e_2))} \quad (39)$$

und für  $e_2$  :

$$e_2 = e_1 \pm \sqrt{(\ln r_1 \cdot r_2)} \quad (40)$$

Durch Einsetzen der bekannten Werte für Butylacrylat<sup>[61]</sup>:  $Q_1 = 0,38$  und  $e_1 = 0,85$  und der Werte für  $r_1$  und  $r_2$  erhält man folgende Werte für  $Q$  und  $e$  in Tabelle 14:

Tabelle 14:  $Q$ - und  $e$ -Werte für MDG

Methode	$Q$	$e$
FINEMAN-ROSS	0,67	0,80
KELEN-TÜDOS	0,56	0,58

Die nach den beiden oben aufgeführten Methoden ermittelten  $Q$ -Werte unterscheiden sich nicht stark voneinander, während sich die  $e$ -Werte etwas mehr unterscheiden. Vergleicht man das MDG wieder mit dem Methylmethacrylat (MMA), so hat man dort in der Literatur ein Wertepaar von<sup>[61]</sup>:

$$Q = 0,78 \qquad e = 0,40$$

Beim  $Q$ -Wert liegt das MMA höher, während es beim  $e$ -Wert niedriger liegt. In der Abbildung 40 sind die Monomere entsprechend markiert.

Monomere mit ähnlichen  $Q$  und  $e$ -Werten können sehr gut miteinander copolymerisieren<sup>[97]</sup>. Das hat sich beim System MDG/BA bestätigt.





## **6.2 Kinetische Betrachtung der Copolymerisation im Batch-Verfahren**

Die Copolymerisation des Systems Methacryloyldiacetonglucose/Butylacrylat (MDG/BA) wurde unter mehreren Gesichtspunkten betrachtet:

Zum einen wurde die Kinetik in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Monomerenfeeds untersucht. Die Umsätze während der Polymerisation wurden gaschromatographisch und gravimetrisch bestimmt. Dabei sollte die Entwicklung der Umsätze mit der Zeit beider Monomere betrachtet werden, wobei die Gaschromatographie es ermöglichte, den Verbrauch jedes einzelnen Monomeren zu verfolgen.

Des weiteren sollten die thermischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung untersucht werden. Die Experimentellen Daten können dann mit den Gleichungen von FOX, JOHNSTON UND BARTON ausgewertet und diskutiert werden.

Eine andere Versuchsreihe hatte das Ziel, den Einfluß unterschiedlicher Emulgatoren auf die kolloidalen Eigenschaften zu untersuchen.

Auch das Fließverhalten der Latices wurde genauer betrachtet.

Schließlich wurde der Einbau geringer Mengen Acrylsäure als Hilfsstoff in das System MDG/BA vorgenommen, um deren Einfluß auf die kolloidalen Eigenschaften und das Fließverhalten der Latex zu untersuchen.

### **6.2.1 Abhängigkeit der Polymerisationskinetik von der Zusammensetzung des Monomerenfeeds**

Bei den fünf durchgeführten Versuchen wurde lediglich die Zusammensetzung des Monomerenfeeds variiert. Dabei betrug die Monomerenkonzentration stets 10 Gew-%. Die Konzentrationen des Emulgators (SDS, 5 % bzgl. Monomere) und Initiators ( $K_2S_2O_8$ , 0,5 % bzgl. Monomere) wurden konstant gehalten, wobei die Konzentration des Emulgators oberhalb der CMC lag.

Die Reaktionstemperatur lag bei 70°C, die Versuche wurden nach maximal drei Stunden abgebrochen. Der pH-Wert der entnommenen Latex wurde überprüft und mit  $NH_3$  neutralisiert.

In Tabelle 15 sind Monomerenfeed, Feedzusammensetzung, Copolymerzusammensetzung und Umsätze der einzelnen Versuche aufgeführt:

Tabelle 15: Umsätze der Versuche EP66a-e

Versuch	Monomere		Polymere	
	Feed	MDG/BA	MDG/BA	Umsatz
	[%]	[mol-%]	[mol-%]	[%]
<b>EP66a</b>	9,5	20:80	18:82	99,7
<b>EP66b</b>	9,7	35:65	37:63	99,6
<b>EP66c</b>	9,0	45:55	51:49	99,6
<b>EP66d</b>	9,1	65:35	62:38	99,3
<b>EP66e</b>	9,9	80:20	92:8	98,9

Die Umsätze liegen annähernd bei 100 %. Dabei wurde das MDG vollständig umgesetzt, so daß sich die Gesamtumsätze mit denen des Butylacrylats decken. Bei der Zusammensetzung der Copolymere weichen die Daten in der Regel leicht von der Zusammensetzung des Feeds ab. Ausnahmen bilden dabei EP66e und 66c, wo deutlich mehr MDG eingebaut wurde, als es im Feed anteilig vorhanden ist. Es war im Reaktor ein Rückstand am Rührer verblieben, welcher eine weiche Konsistenz hatte. Eine Untersuchung mittels  $^1\text{H-NMR}$  des Rückstandes zeigte, daß er größtenteils aus Polybutylacrylat bestand.

In den folgenden Abbildungen werden die Reaktionsabläufe einzelnen Versuche betrachtet. Dabei wird die Entwicklung der Umsätze als Gesamtumsatz und der einzelnen Monomere während der ersten 10 min gegen die Zeit aufgetragen. In dieser Zeit wurden die Monomere annähernd vollständig umgesetzt. Als Vergleich zu den gaschromatographisch bestimmten Umsätzen (dünne Linien) werden die gravimetrisch ermittelten Umsätze mit abgebildet (dicke Linie). Die Abbildungen 39-43 zeigen diese Kurven:

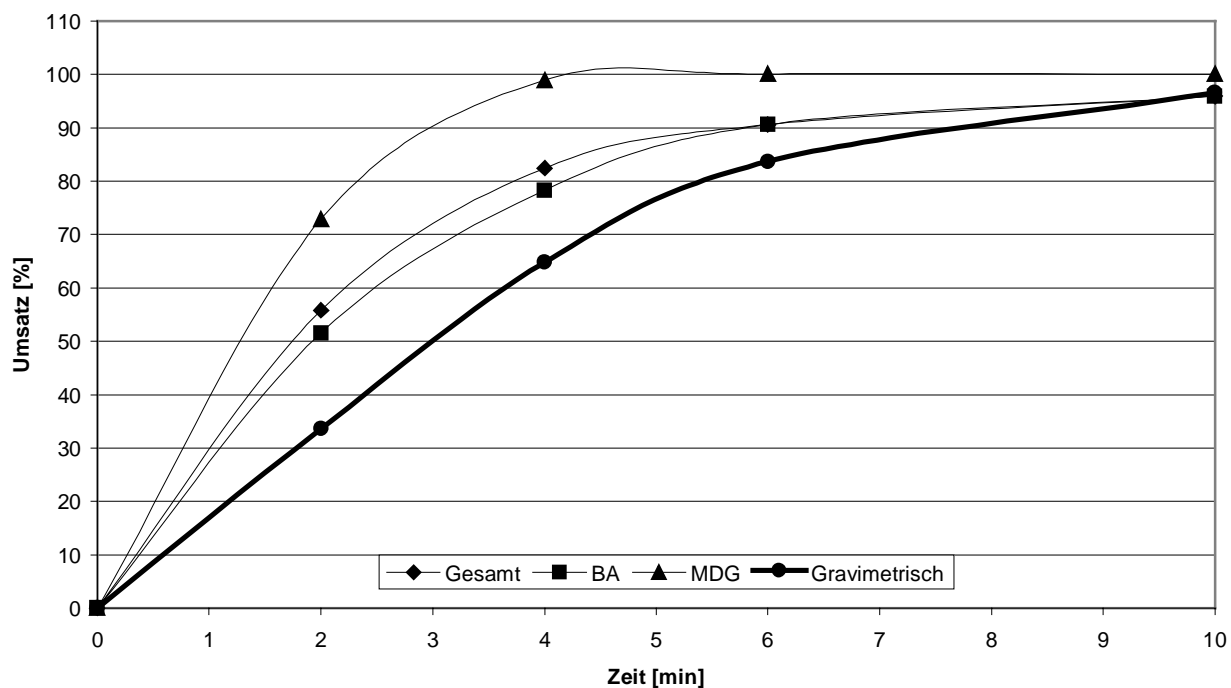


Abb. 39: Umsatz/Zeit-Kurven EP66a; MDG:BA = 20:80 mol-%; M = 9,5 Gew-%; E = 5 % (bzgl. Monomere); I = 0,5 % (bzgl. Monomere); T = 70°C

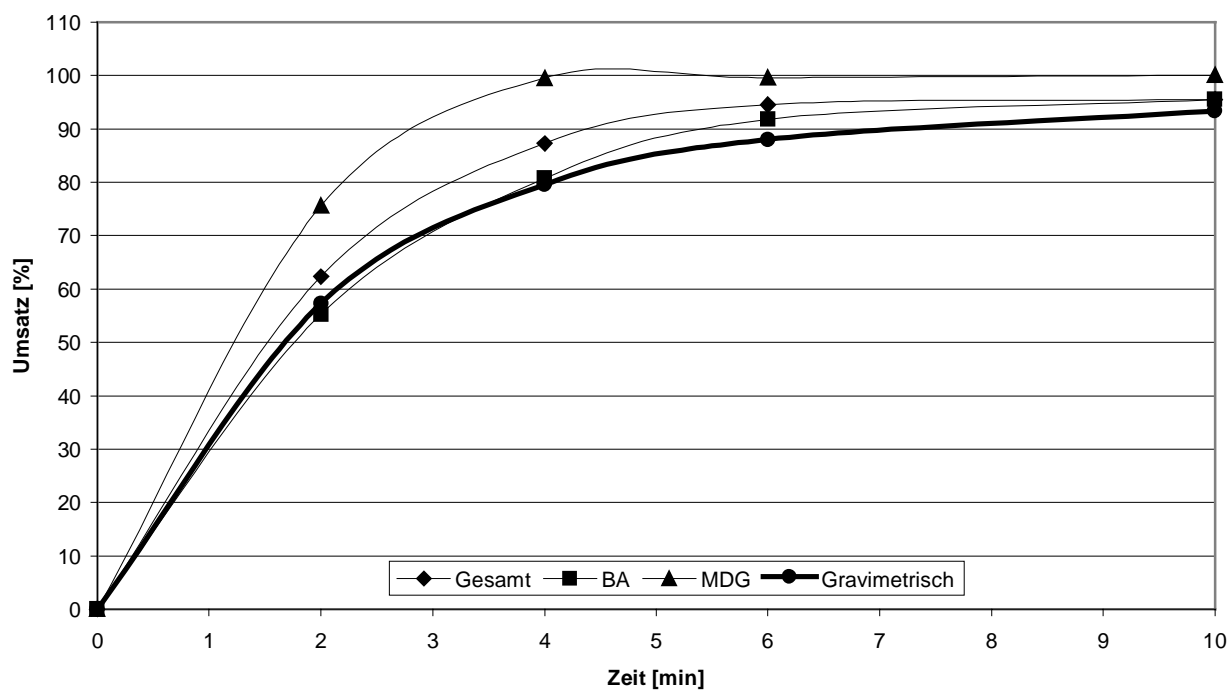


Abb. 40: Umsatz/Zeit-Kurven EP66b; MDG:BA = 35:65 mol-%; M = 9,7 Gew-%; E = 5 % (bzgl. Monomere); I = 0,5 % (bzgl. Monomere); T = 70°C

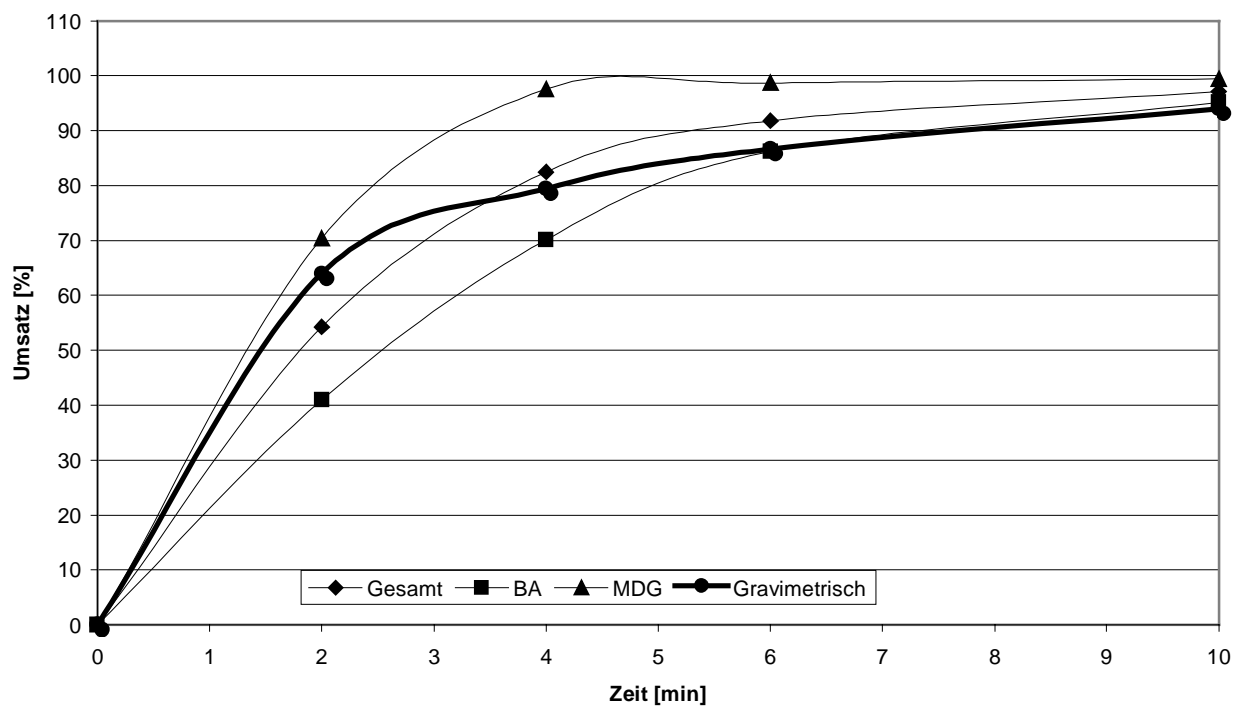


Abb. 41: Umsatz/Zeit-Kurven EP66c; MDG:BA = 45:55 mol-%; M = 9,0 Gew-%; E = 5 % (bzgl. Monomere); I = 0,5 % (bzgl. Monomere); T = 70°C

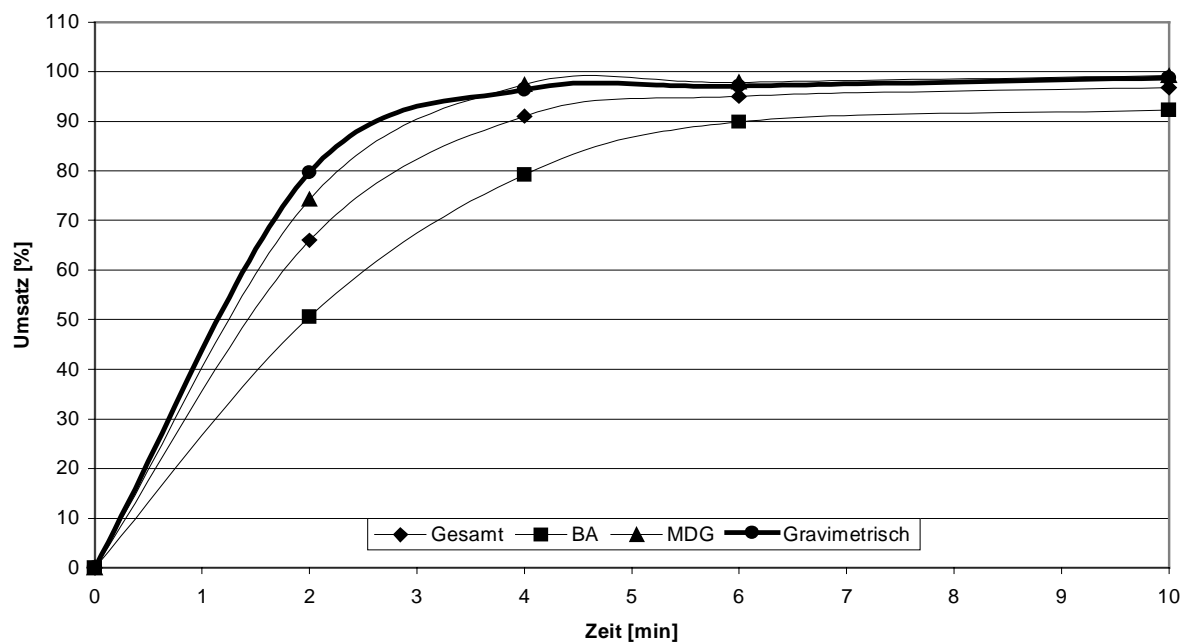


Abb. 42: Umsatz/Zeit-Kurven EP66d; MDG:BA = 65:35 mol M = 9,1 Gew-%; E = 5 % (bzgl. Monomere); I = 0,5 % (bzgl. Monomere); T = 70°C

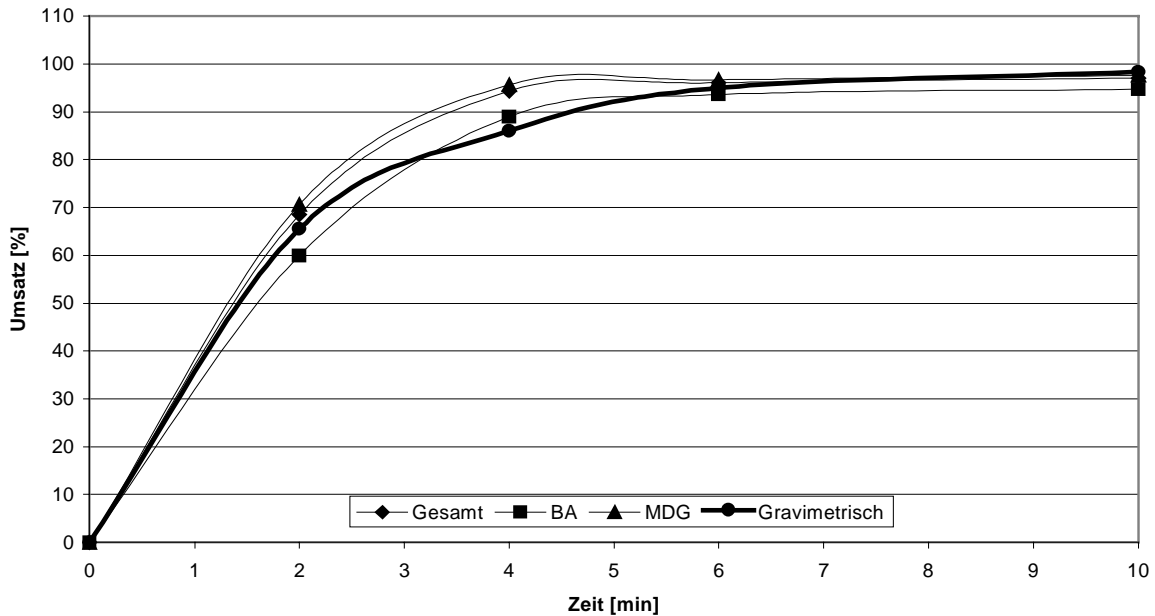


Abb. 43: Umsatz/Zeit-Kurven EP66e; MDG:BA = 80:20 mol-%; M = 9,9 Gew-%; E = 5 % (bzgl. Monomere); I = 0,5 % (bzgl. Monomere); T = 70°C

Allen Kurven ist gemeinsam, daß bei einer Temperatur von 70°C die Polymerisation viel schneller hohe Umsätze erreicht als bei einer Temperatur von 60°C (siehe Homopolymerisation von MDG). Bei allen Versuchen ist erkennbar, daß die Umsatz/Zeit-Kurven von MDG in den ersten Phasen der Polymerisation viel steiler ansteigen als die von BA. Das bestätigt wieder die viel höhere Reaktivität von MDG.

Die zum Vergleich aufgetragenen Kurven aus den gravimetrisch bestimmten Umsätzen sind keineswegs deckungsgleich mit den Gesamtumsätzen. Das ist auf nicht vollständig verdampftes Monomer, insbesondere MDG, zurückzuführen. Sie ist in Abb. 39 deutlich flacher als alle anderen Kurven, in Abb. 42 dagegen steiler. Bei den restlichen Abbildungen liegt sie im Feld der anderen Kurven. Die Umsatz/Zeit-Kurven wurden daher nicht zur kinetischen Quantifizierung herangezogen.

Aus der Steigung der Umsatz/Zeit-Kurven in den ersten 10 Minuten bei ca. 15-50 % Umsatz (Phase II) erhält man die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_P$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_P$  der einzelnen Monomere. Sie werden in der folgenden Tabelle 16 aufgelistet:

Tabelle 16: Kinetische Daten der einzelnen Versuche, gaschromatographisch ermittelt

Versuch	Feed	$R_P$	$R_P$	$R_P$	$k_P$	$k_P$	$k_P$	$C_0$	$C_0$
	MDG:BA	MDG	BA	gesamt	MDG	BA	Gesamt	MDG	BA
	[mol-%]	$[10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$[\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$[\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$[\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	mol/l	mol/l
EP66a	20:80	3,3	2,4	2,6	484	87,9	76,2	0,126	0,504
EP66b	35:65	3,4	2,6	2,8	370	153	107	0,192	0,357
EP66c	45:55	3,3	1,9	2,6	426	203	152	0,209	0,252
EP66d	65:35	3,4	2,4	3,0	339	457	196	0,257	0,135
EP66e	80:20	3,3	2,8	3,2	280	937	217	0,306	0,077

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von MDG liegt stets über der des Butylacrylats, was auf die unterschiedlichen Reaktivitäten zurückzuführen ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten von MDG bleiben weitgehend konstant bei einem Mittelwert von  $0,033 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Die Polymerisationsgeschwindigkeiten von BA schwanken etwas mehr um einen Mittelwert von  $0,024 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Es ist deutlich erkennbar, daß bei zunehmenden Anteil an Butylacrylat im Feed die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit abnimmt.

Die Geschwindigkeitskonstante von MDG schwankt sehr stark während die von BA mit steigenden Anteil von Butylacrylat im Feed zunimmt. Bemerkenswert ist, daß sie bei einer etwa 1:1-Zusammensetzung des Feed bei EP66c einen Wert hat, der dem Literaturwert von  $200 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  entspricht<sup>[65]</sup>. Auch die Geschwindigkeitskonstante der gesamten Polymerisation steigt mit zunehmenden Anteil von Butylacrylat im Feed an.

### 6.2.2 Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur und der kolloidalen Eigenschaften von der Copolymerzusammensetzung

Die Partikelgrößen, das Zetapotential und das Fließverhalten der Latices wurde untersucht. Zur Fällung der Latex wurde ein Gemisch aus Methanol und einer 1 % NaCl-Lösung in wechselnder Zusammensetzung verwendet.

Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen, zusammen dargestellt in Tabelle 17:

Tabelle 17: Experimentelle Daten der Versuchsreihe EP66

Versuch	TS	MDG/BA Polymer	T <sub>G</sub>	D	Polydisp.	$\eta$ (bei 1400 s <sup>-1</sup> )	N <sub>P</sub>	Zeta	M <sub>W</sub>	M <sub>W</sub> /M <sub>N</sub>
	[%]	[mol-%]	[°C]	[nm]		[mPa s]	[10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> ]	[mV]	[10 <sup>6</sup> g mol <sup>-1</sup> ]	
EP66a	10	18:82	-1	56	0,035	2,7	10,9	-39,1	3,1	2,29
EP66b	9,9	37:63	40	58,2	0,046	2,8	9,6	-34,6	4,1	1,49
EP66c	10,3	51:49	76	64,2	0,062	2,9	7,4	-32,6	4,3	3,34
EP66d	9,7	62:38	107	61,9	0,033	2,8	7,8	-33,9	5,1	2,25
EP66e	9,8	92:8	149	62,3	0,069	2,9	7,7	-33,7	2,2	1,10

Vergleicht man die Copolymerzusammensetzungen mit der des jeweiligen Feeds, so liegen sie teilweise sehr nah (2-3 mol-%) beieinander, wie in den Versuchen EP66a, EP66b und EP66d. Diese leichten Schwankungen sind experimentell bedingt. Bei Versuch EP66c und besonders bei EP66e weichen diese Werte stärker voneinander ab. So wird bei EP66c 6 mol-% mehr MDG eingebaut als im Feed vorgelegt wurde, bei EP66e sogar 12 mol-% mehr. Das wurde einerseits durch Rückstände im Reaktor verursacht, die mehr Butylacrylat enthalten. Aber auch die unterschiedliche Reaktivität der beiden Monomere kann innerhalb des Copolymers zu einer sogenannten "Composition-Drift" führen (siehe Kapitel 4.2.3). So kann es im Copolymer Bereiche geben, wo ein Monomerbaustein dominiert und somit die Probe des ausgefällten Copolymers inhomogen sein kann. Experimentell läßt sich der Composition Drift mit dem halbkontinuierlichen Polymerisationsverfahren vermeiden. Der Verlauf der Partikelgrößen sowie der Zahl der Partikel weist keinen eindeutigen Trend auf, die Schwankungen sind experimentell bedingt. Die Polydispersitäten sind recht eng verteilt, während der Versuche fiel wieder auf, daß zu Beginn der Emulsionspolymerisationen (Phase I und II) die Poly-

dispersitäten etwas breiter ausfielen. Dieses entspricht der Theorie.

Das Zetapotential der Latices liegt in einem Bereich unterhalb 30 mV, der typisch für eine stabile wässrige Dispersion ist.

Die molaren Massen liegen wie gewohnt recht hoch und zeigen keinerlei Trend auf. Die molaren Massen sind teilweise recht polydispers. Der Grad der Polydispersität der molaren Massen weist ebenso keinen Trend auf.

Die Abbildungen 44-47 zeigen die Fließkurven der Latices, aufgenommen bei 25°C mit Haake Rheostress 100:

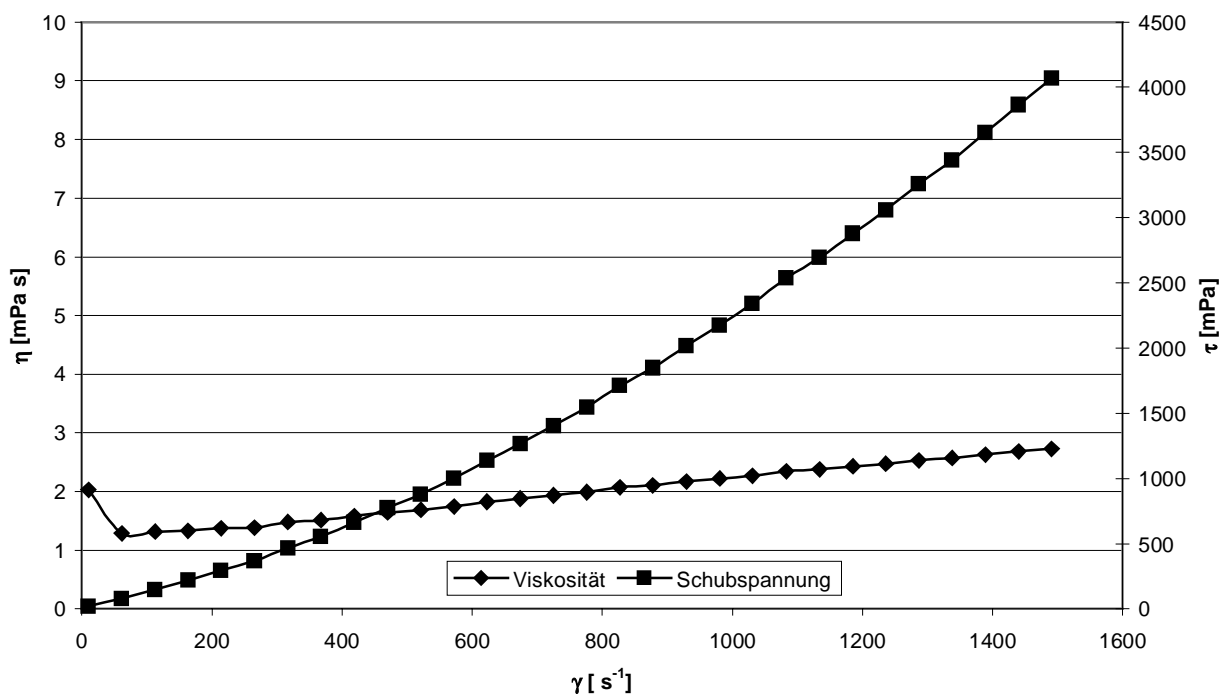


Abb. 44: Fließkurven der Latex EP66a



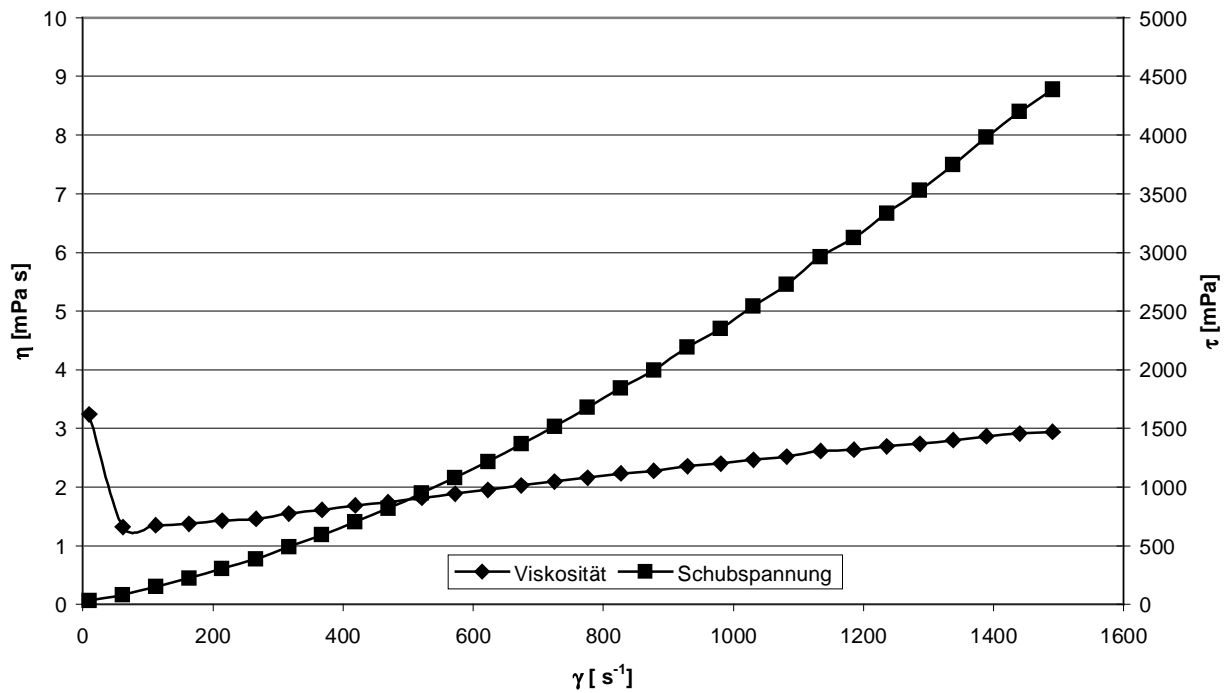


Abb. 45: Fließkurven der Latex EP66c

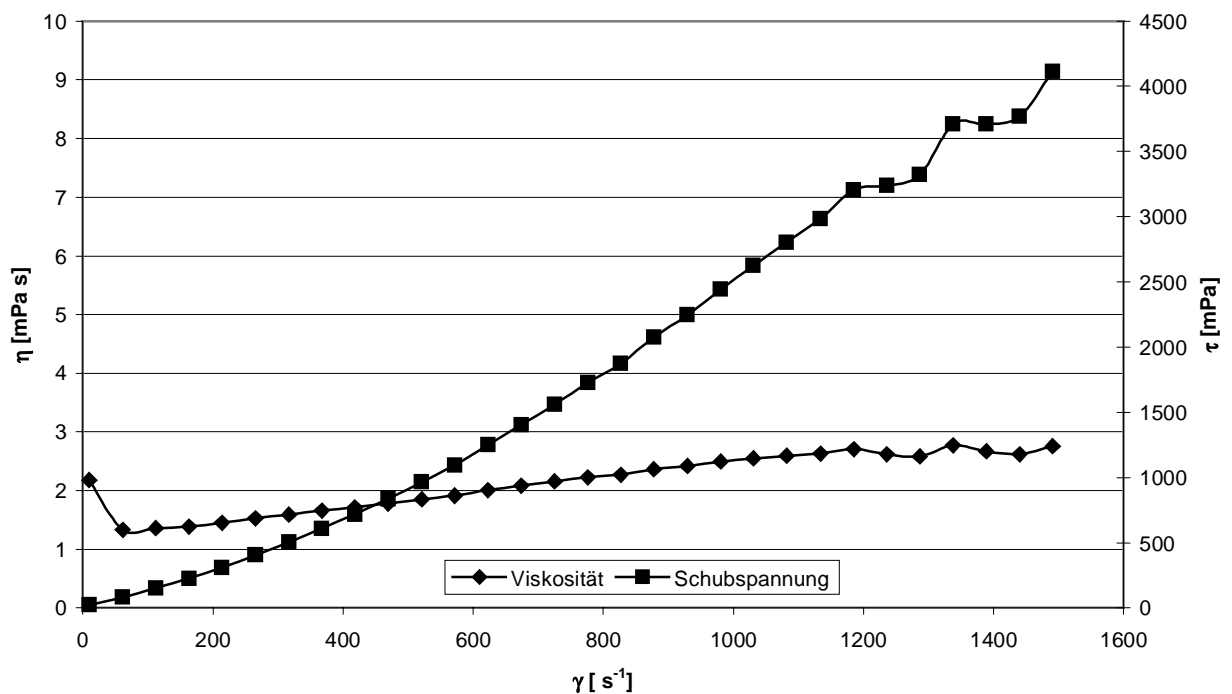


Abb. 46: Fließkurven der Latex EP66d

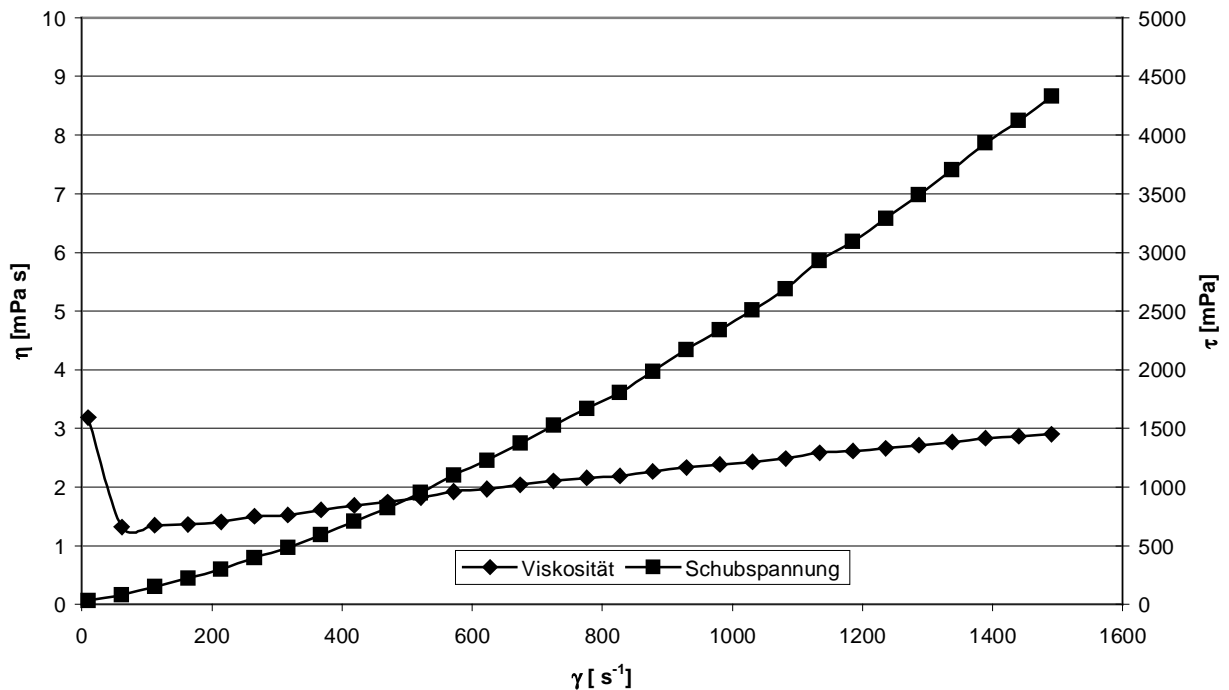


Abb. 47: Fließkurven der Latex EP66e

Bei allen Fließkurven erkennt man Anfangs einen hohen Wert für die Viskosität, der schnell wieder abfällt. Das ist gerätetechnisch bedingt.

Die nicht ganz linearen Kurvenverläufe der Schubspannungs-Kurven und der Anstieg der Scherviskosität bei zunehmender Schergeschwindigkeit sind ein typisches Zeichen für Dilatanz, ein für Dispersionen recht häufiges Phänomen<sup>[19]</sup>. Allerdings ist der Anstieg der Scherviskosität von der Dimension her (1,5 bis 2,0  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) recht gering, so daß das Fließverhalten annähernd newtonsch ist.

Aufgrund des niedrigen Gehaltes an Polymeren (TS) ist ein Einfluß der Partikelgrößen nicht erkennbar.

Die Abbildungen 48 und 49 auf der nächsten Seite zeigen zwei TEM-Aufnahmen der Latex EP66a:

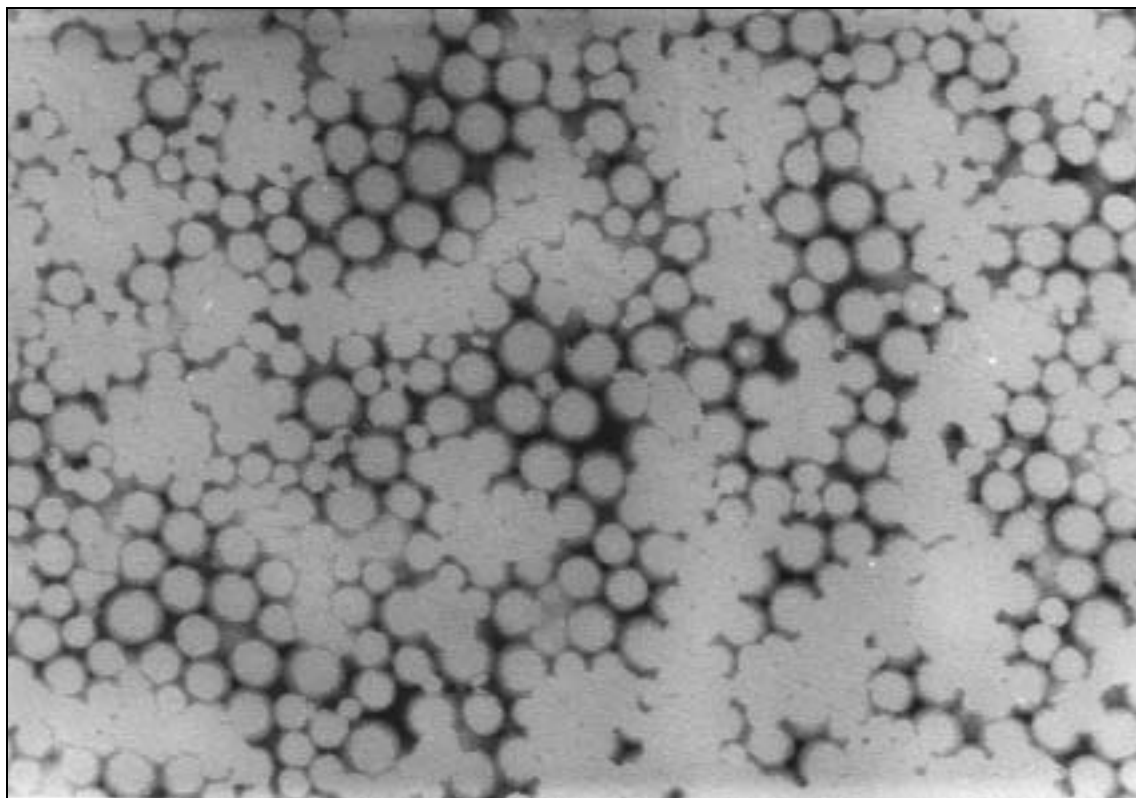


Abb. 48: TEM-Aufnahme der Endlatex EP66a mit 70000-facher Vergrößerung, Kontrastierung mit Phosphorwolframsäure

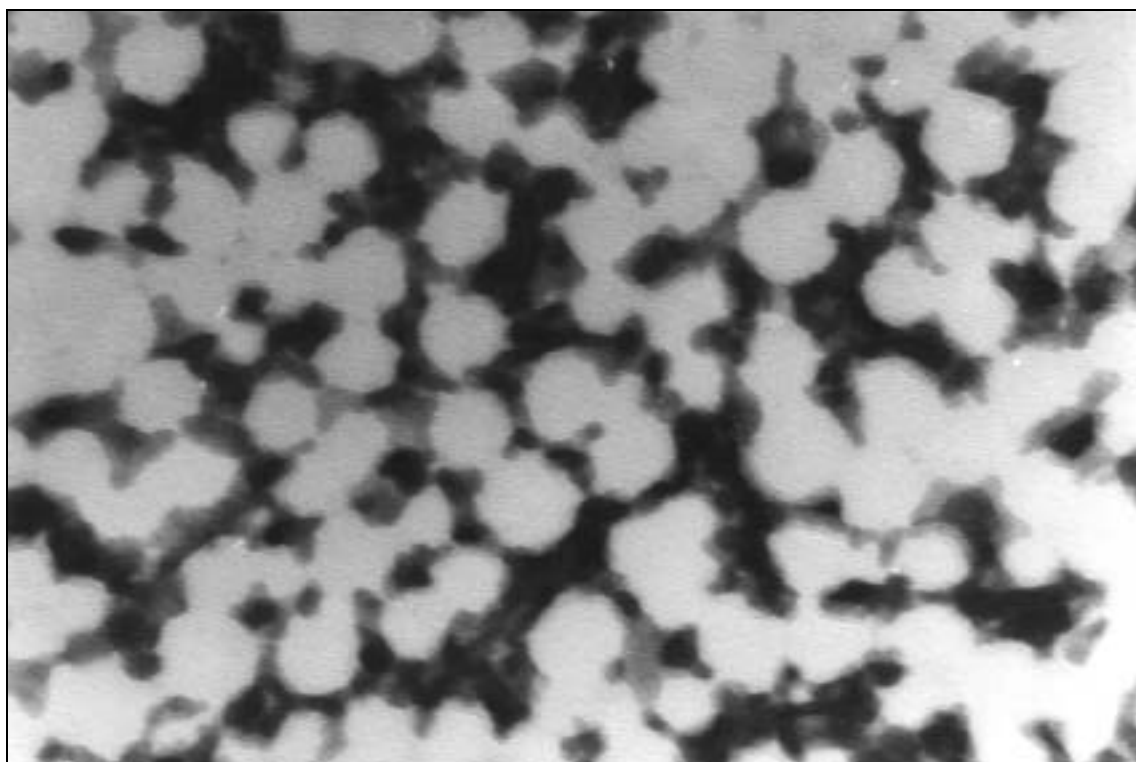


Abb. 49: TEM-Aufnahme der Latex EP66a mit 140000-facher Vergrößerung, Kontrastierung mit Phosphorwolframsäure

Die Partikel erscheinen in der TEM-Aufnahme nicht monodispers, doch ist die Partikelgrößenverteilung eng. Die aus der Abbildung berechnete Partikelgröße beträgt 46 nm gegenüber dem mit der PSC bestimmten Wert von 56 nm. Das ist auf das Verschwinden der Hydrathülle zurückzuführen.

Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  steigt mit zunehmenden Anteil des MDG im Copolymer erwartungsgemäß an. Um diesen Trend zu verdeutlichen und zu diskutieren, wird die  $T_G$  gegen den molaren Anteil des MDG im Copolymer in Abb. 50 aufgetragen. Dabei wird die aus der Homopolymerisation von MDG ermittelte  $T_G$  von 167°C berücksichtigt, wie auch die  $T_G$  von Polybutylacrylat (-56°C)<sup>[65]</sup>.

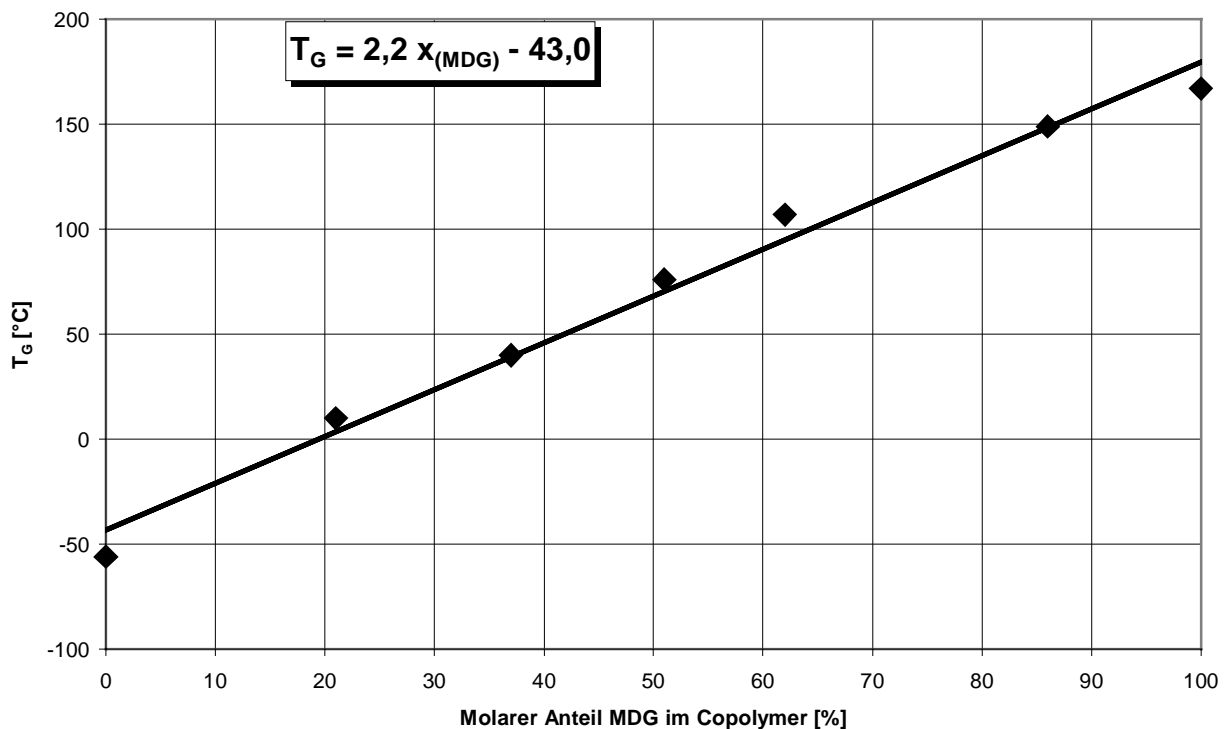


Abb. 50: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom molaren Anteil des MDG im Copolymer mit Butylacrylat

Der lineare Zusammenhang zwischen  $T_G$  und eingebautem MDG im Copolymer ist deutlich zu erkennen. Das ermöglicht, daß die im Diagramm dargestellte Formel der linearen Regression eine Vorhersage der  $T_G$  eines beliebigen Copolymeren aus MDG und BA zuläßt.

Die experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen werden nun mit Hilfe der im Kapitel 4.3.4 beschriebenen Gleichungen von FOX, JOHNSTON und BARTON näher betrachtet:

#### Gleichung von FOX:

Sie beschreibt die Abhängigkeit der Glasktemperatur von der Zusammensetzung eines statistischen Copolymeren oder eines Polymerblends<sup>[82]</sup>:

$$\frac{1}{T_G} = \frac{W_1}{T_{G(1)}} + \frac{W_2}{T_{G(2)}} \quad (23)$$

mit  $T_{G(1)}$  und  $T_{G(2)}$  als Glasktemperaturen der reinen Homopolymere und  $W_1$  und  $W_2$  als Massenanteile der beiden Copolymerbausteine. Durch Einsetzen der experimentellen Daten in die Gleichung (23) erhält man eine graphische Auftragung, welche in Abbildung 51 zu finden ist.

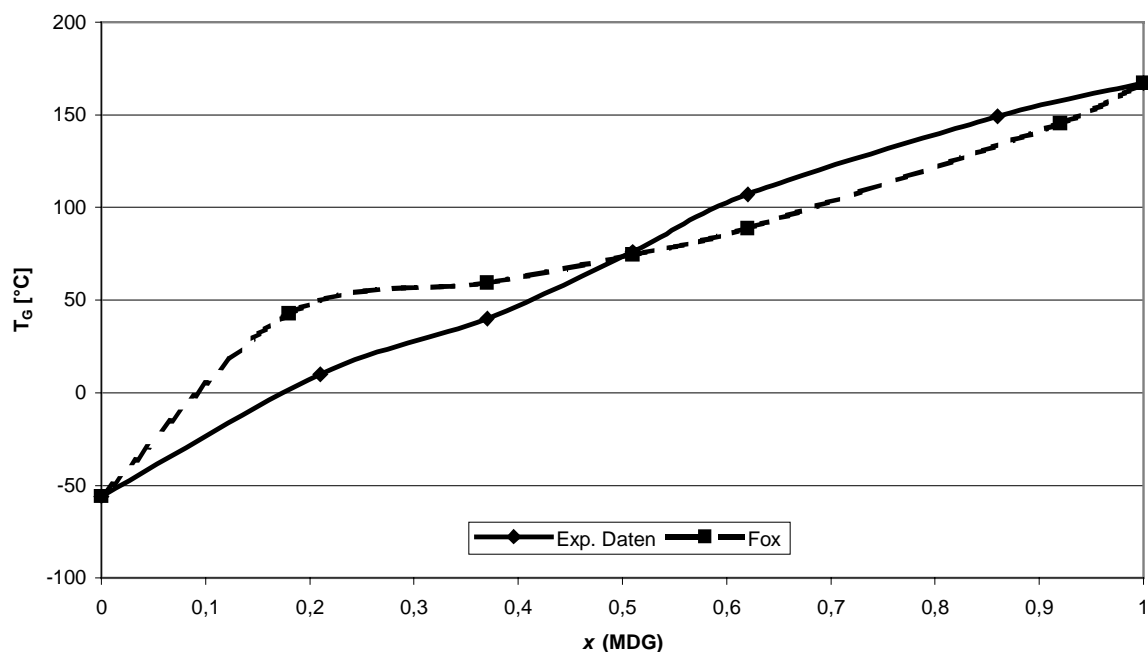


Abb.51: Vergleich der Auftragung der experimentellen Daten mit den theoretisch nach FOX ermittelten Daten ( $x$  = Molenbruch)

Die Kurven werden am Ende dieses Abschnittes diskutiert.

Gleichung von JOHNSTON

JOHNSTON berücksichtigt in seiner Gleichung auch die Reaktivitäten der beiden Monomere<sup>[83]</sup>:

$$\frac{1}{T_G} = \frac{(W_1 P_{11})}{T_{G(1)}} + \frac{(W_2 P_{22})}{T_{G(2)}} + \frac{(W_1 P_{12} + W_2 P_{21})}{T_{G(12)}} \quad (24)$$

Die Wahrscheinlichkeiten werden bestimmt durch:

$$\frac{1}{P_{12}} = \frac{1}{(1 - P_{11})} = 1 + r_1 \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \quad (25)$$

$$\frac{1}{P_{21}} = \frac{1}{(1 - P_{22})} = 1 + r_2 \left( \frac{[M_2]}{[M_1]} \right) \quad (26)$$

Die Variablen  $P_{ij}$  sind die Wahrscheinlichkeiten der Verteilung der Monomersegmente und  $T_{G(12)}$  ist eine dabei experimentell ermittelte Glastemperatur, die einer Copolymerzusammensetzung von 1:1 entspricht. Die hier eingesetzten Copolymerisationsparameter sind die nach FINEMAN-ROSS ermittelten Werte(s.o.). Sie liegt im Falle des MDG/BA Copolymers bei 70°C. Die graphische Auftragung dieser Gleichung befindet sich in Abbildung 52.

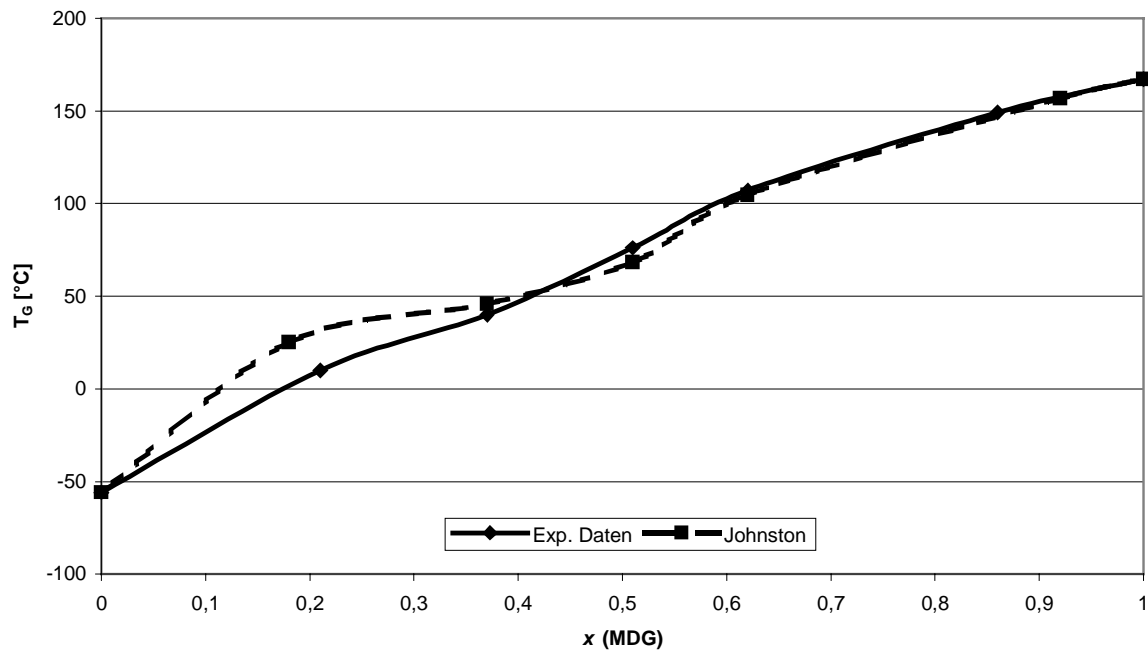


Abb.52: Vergleich der Auftragung der experimentellen Daten mit den theoretisch nach JOHNSTON ermittelten Daten ( $x$  = Molenbruch)

Gleichung von BARTON

BARTON unterscheidet zwischen den einzelnen Kettensequenzen durch die möglichen Rotationen aller Bindungen, welche eine andere Gruppierung als ein H-Atom tragen<sup>[84]</sup>:

$$T_G = n'_{11} T_{G(1)} + n'_{22} T_{G(2)} + (n'_{12} + n'_{21}) T_{G(12)} \quad (27)$$

Mit:  $X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ ,  $n'_{11} = \frac{r_1 X}{\left(2 + r_1 X + \frac{r_2}{X}\right)}$ ,  $n'_{22} = \frac{\frac{r_2}{X}}{\left(2 + r_1 X + \frac{r_2}{X}\right)}$  und

$$n'_{21} = n'_{12} \frac{1}{\left(2 + r_1 X + \frac{r_2}{X}\right)}$$

Jedes Segment hat eine Anzahl von Rotationen um die Bindung  $a_{ij}$ , was zu einer molaren Fraktion  $n_{ij}$  führt, die mit  $n'_{ij}$  gewichtet wird:

$$n'_{ij} = \frac{(n_{ij} a_{ij})}{\sum_i \sum_j n_{ij} a_{ij}} \quad (28)$$

Die Abbildung 53 zeigt die einzelnen Segmente mit den möglichen Rotationen um die C-C- und die C-O-Bindungen:

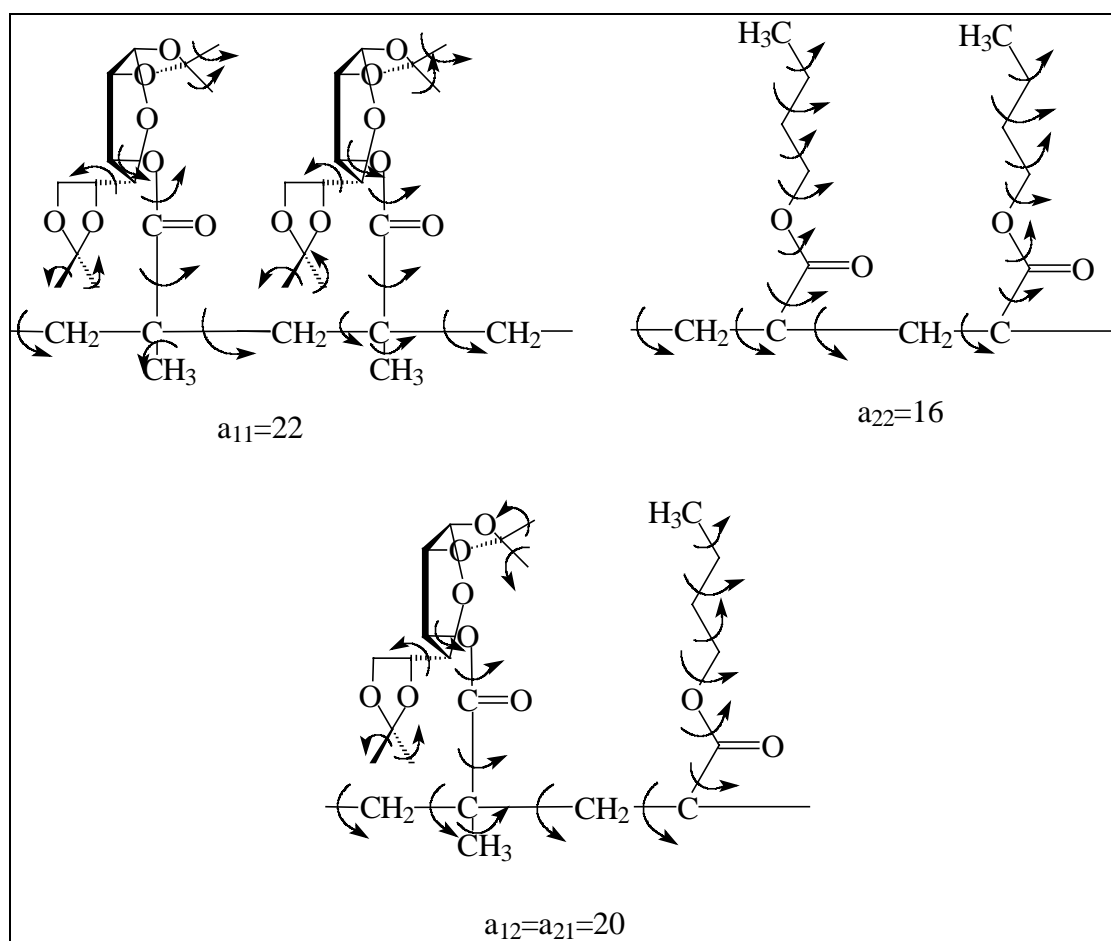


Abb. 53: Bestimmung der Zahl der Rotationen in den Copolymersegmenten

Für  $a_{11}$  ergibt sich der Wert 22 (Segment  $M_1M_1$ ), für  $a_{22}$  der Wert 16 (Segment  $M_2M_2$ ) und für  $a_{12} = a_{21}$  der Wert 18 (Segment  $M_1M_2$ ).

Die Abbildung 54 auf der nächsten Seite zeigt die Auftragung nach BARTON:



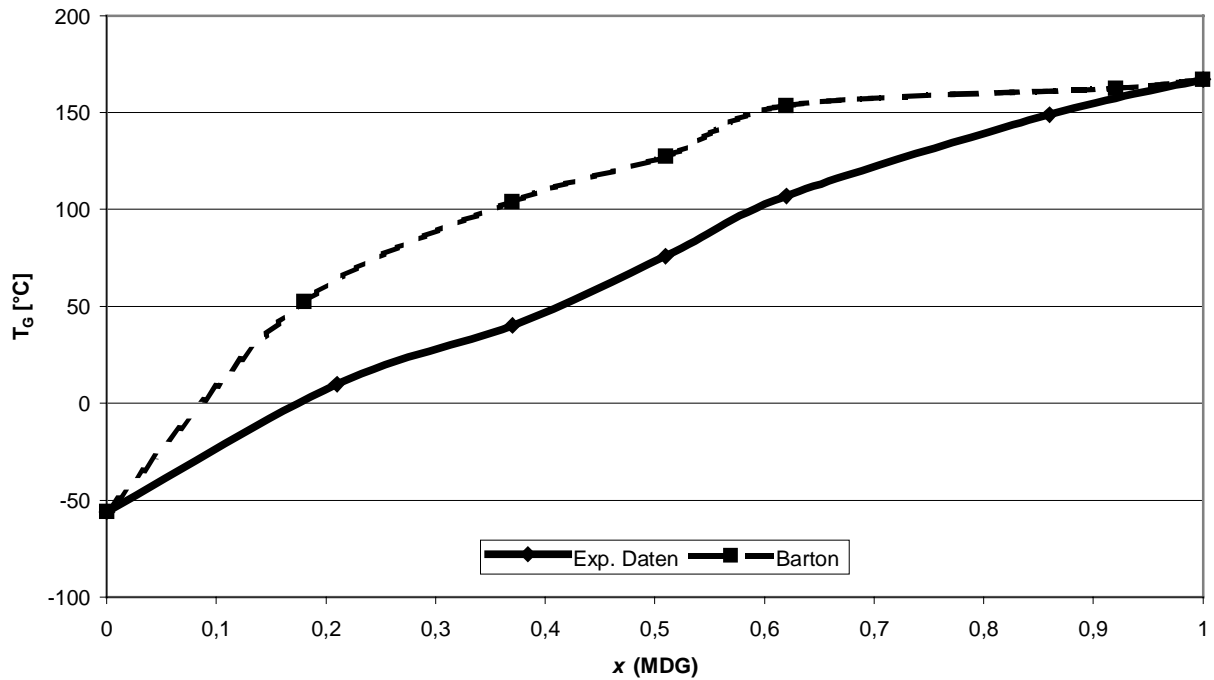


Abb.54: Vergleich der Auftragung der experimentellen Daten mit den theoretisch nach BARTON ermittelten Daten ( $x$  = Molenbruch)

Bei allen drei theoretischen Ansätzen ist liegen die berechneten  $T_G$ -Werte bei 20 % MDG im Copolymer zu hoch. Bei der FOX-Auftragung kommt die theoretische Kurve der experimentellen oberhalb 50 % MDG im Copolymer schon sehr nah. Bei der JOHNSTON-Kurve ist eine annähernde Deckung oberhalb von 40 % MDG im Copolymer zu erkennen, womit dieser theoretische Ansatz die beste Übereinstimmung liefert. Das ist auf die Berücksichtigung der Reaktivität des jeweiligen Monomers zurückzuführen, was so eine recht genaue Vorhersage erlaubt. Die theoretische Auftragung nach BARTON führt zu wesentlich höheren Werten für die  $T_G$  des Copolymers. Kurioserweise zeigt sich ein leicht paralleler Verlauf zu der experimentellen Kurve.

### 6.2.3 Abhängigkeit der kolloidalen Eigenschaften von der Art des Emulgators

In der folgenden Versuchsreihe wurde ein Screening von unterschiedlichen Tensiden durchgeführt. Dabei wurden jeweils im Batch-Verfahren 10% Monomerfeed eingesetzt, wobei die Monomerzusammensetzung MDG/BA stets bei 35:65 mol-% konstant gehalten wurde. Die Initiatorkonzentration betrug 0,5 % bezüglich der Monomere.

Bei den eingesetzten Tensiden wurden Konzentrationen um den Faktor 2 oberhalb der CMC gewählt. Die CMC's (bei 25°C) der einzelnen Tenside wurden den Angaben der Hersteller entnommen. Es kamen folgende Tenside zum Einsatz (CMC bei 25°C):

#### Anionische Tenside:

1. Natriumlaurylsulfat (SDS, Fluka); CMC = 1,96 g l<sup>-1</sup>; Fettalkoholsulfat
2. Natriumlaurethsulfat (SLES, "Texapon N70, Henkel); CMC = 0,89 g l<sup>-1</sup> Fettalkoholethersulfat, 70 %ige Lösung
3. Alkylphenolpolyglykolethersulfat, Natriumsalz (NOS-10\*, Witco); CMC = 0,164 g l<sup>-1</sup>; Alkylphenothersulfat
4. Alkylphenolpolyglykolethersulfat, Natriumsalz (NOS-25\*, Witco); CMC = 0,045 g l<sup>-1</sup>; Alkylphenothersulfat mit längerer Ethylenglykolkette als NOS-10\*

#### Nichtionische Tenside:

1. Alkylphenoethoxylat (Emulan NP3070, BASF); CMC = 0,190 g l<sup>-1</sup>
2. Alkylphenoethoxylat (HV 25\*, Witco); CMC = 0,045 g l<sup>-1</sup>;

Die einzelnen Tensiduntergruppen wurden bereits im Kapitel 4.1.5 angesprochen und sollen hier nicht noch mal erwähnt werden.

---

\* Die Zahl (10 oder 25) bedeutet die Anzahl der Polyethylenglykolkettenglieder im Tensidmolekül

Die Versuchsreihe ergab folgende, in Tabelle 18 aufgereichte Ergebnisse:

Tabelle 18: Ergebnisse der Versuchsreihe EP71.

Versuch	Emulgator	TS	Umsatz	MDG/BA Polymer	T <sub>G</sub>	D	Poly- disp.	η	N <sub>P</sub>	Zeta	M <sub>W</sub>	M <sub>W</sub> /M <sub>N</sub>
		[%]	[%]	[mol-%]	[°C]	[nm]		[mPa s]	[10 <sup>15</sup> ·cm <sup>-3</sup> ]	[mV]	[10 <sup>6</sup> ·g mol <sup>-1</sup> ]	
EP71a	SDS	11	99,5	36:64	42	55	0,070	2,0	1,27	-32,6	3,1	1,57
						55 <sup>*</sup>						
EP71b	SLES	9,9	99,5	37:63	44	74	0,031	1,8	0,47	-31,1	5,0	1,39
						76 <sup>*</sup>						
EP71c	NOS-10	9,1	99,4	39:61	47	155	0,024	1,9	0,05	-34,9	1,0	1,26
EP71d	NOS-25	8,3	99,4	35:65	39	186	0,032	1,9	0,02	-36,3	5,0	1,34
EP71e	NP 3070	8,9	98,4	40:60	50	242	0,021	1,9	0,01	-34,0	3,0	1,20
						226 <sup>*</sup>						
EP71f	HV-25	9,4	99,4	36:64	42	562	0,441	1,8	0,01	-38,5	6,5	1,55

\* Werte wurden mit Zetasizer 3000HSA, Fa. Malvern Instruments gemessen:

Die gaschromatographisch ermittelten Umsätze sind, wie gewohnt, sehr hoch, auch die Molekulargewichte sind in den für Emulsionspolymere üblichen hohen Bereich, wobei die Schwankungen auf die bereits erwähnte begrenzte Trennwirkung der Säule zurückzuführen sind. Die Glasübergangstemperaturen entsprechen der molaren Zusammensetzung der Copolymere. Die Scherviskositäten unterscheiden sich nicht merklich voneinander, die stark unterschiedlichen Partikelgrößen haben bei dem niedrigen Feststoffgehalt an Polymer keinerlei Einfluß auf die Scherviskosität.

Sehr deutlich ist der Einfluß der Art des Emulgators auf die Partikelgröße und damit auch der Zahl der Partikel zu erkennen. Während die Fettalkoholsulfat- und Fettalkoholethersulfatemulgatoren sehr feinteilige Latices (EP71a, EP71b) stabilisieren, so entstehen bei Einsatz von Alkylphenolpolyglykolethersulfatemulgatoren (EP71c, EP71d) wesentlich größere Partikel. Auch das ist gemäß den Erwartungen, da die Phenolgruppe, meist am Kern mit OH substituiert, größere Partikel stabilisiert.

Eindeutig erkennbar sind die recht hohen Partikelgrößen bei den mit nichtionischen Emulga-

toren stabilisierten Emulsionen EP71e und EP71f. Diese Emulgatoren stabilisieren die Latexpartikel nur sterisch, daher sind die Dispersionen sehr grobteilig. Die Polydispersitäten sind bei allen Versuchen außer EP71f sehr eng verteilt. Bei der eher grobteiligen Latex EP71f ist auch die Partikelgrößenverteilung breiter ausgefallen.

Die Art des Emulgators hat keinerlei Einfluß auf das Zetapotential, durch Initiatorzerfall entstehende Säureanionen sorgen stets für eine Aufladung der Partikeloberfläche.

Es gab die Gelegenheit, die Partikelgrößen zum Vergleich auf einen neueren Gerät, dem Zetasizer 3000 HSA zu bestimmen. Dazu wurden drei Proben herangezogen. Eine wurde einzeln vermessen (EP71b) und zwei nebeneinander (EP71a und EP71e), um die Auflösung des Gerätes zu untersuchen. Die Plots sind in den Abbildungen 57 und 58 zu sehen:

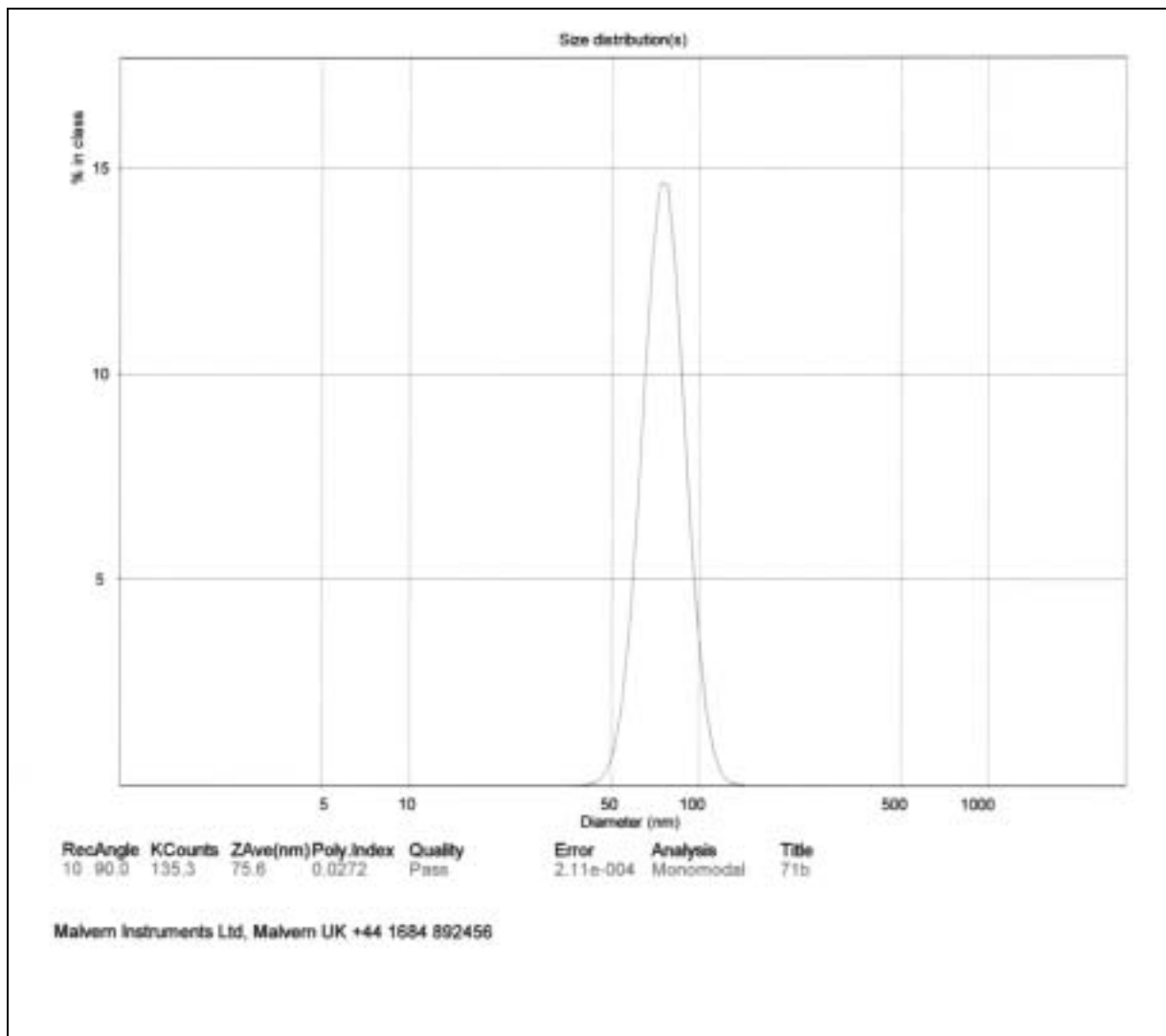


Abb. 55: Partikelgrößenverteilung von EP71b

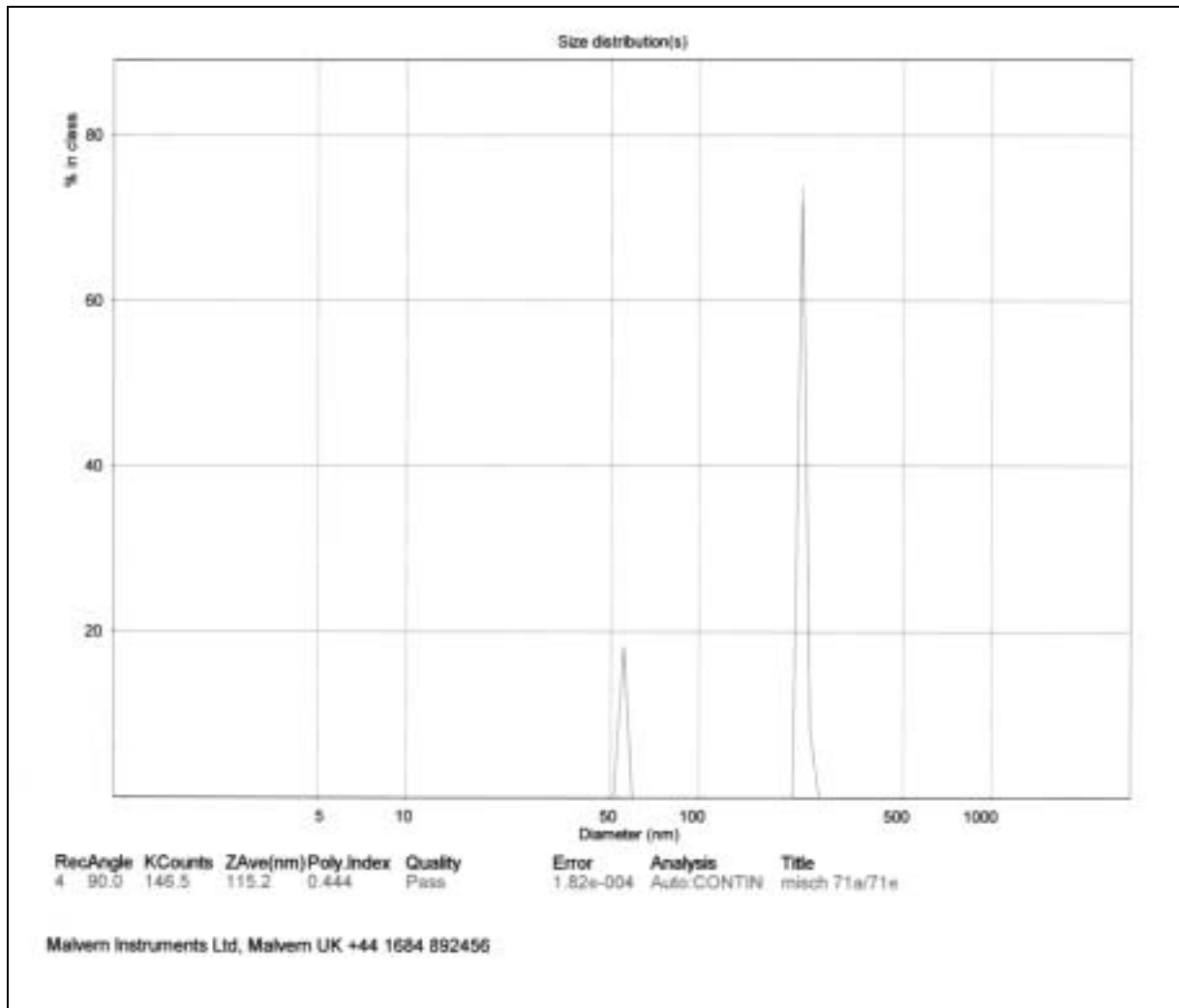


Abb. 56: Partikelgrößenverteilung der Mischung aus EP71a und EP71e

Die mit dem moderneren Zetasizer 3000 HSA gemessenen Partikelgrößen entsprechen unter 100 nm denen mit dem alten Gerät Zetasizer 3 gemessenen. Bei sehr großen Partikeln (EP71e) sind jedoch deutliche Abweichungen erkennbar.

Die Partikelgrößenverteilung ist eng. So sind auch mehrere Latices als Mischung gut zu messen. Dieselbe Messung die in Abbildung 57 dargestellt ist, gelang auch mit dem "Altgerät" Zetasizer 3, wobei der Partikelgrößenverteilungsplot wegen veralteten Programm und Druckers hier nicht darstellbar ist. Daher muß auf weitere grafische Partikelgrößenverteilungen hier verzichtet werden.

### 6.2.4 Abhängigkeit der kolloidalen Eigenschaften und des Fließverhaltens von der Menge eingebauter Acrylsäure

Der Einsatz von Acrylsäure (AA) als hydrophiles Monomer in kleinen Mengen bei vielen Rezepturen industrieller Latices ist üblich. Acrylsäure gilt als einer der wichtigsten Hilfsstoffe bei der Emulsionspolymerisation mit dem Zweck der Haftverbesserung bei Farben und Lacken, Konsistenzgeber (Erhöhung der Viskosität nach der Neutralisation) und als Hilfsmittel zur Erreichung der Verträglichkeit und Löslichkeit der Latex mit einigen flüchtigen Lösungsmitteln, insbesondere Ethanol.

Die Acrylsäuremenge lag bei den Versuchen zwischen 1 und 7 % bezüglich der Monomerenmischung aus MDG und Butylacrylat. Als Emulgator wurde, abweichend von den bisherigen Untersuchungen, SLES (Natriumlaurethsulfat) anstatt SDS eingesetzt. Das ist bedingt durch die niedrigere Toxizität dieses Emulgators hinsichtlich der Hautverträglichkeit. Die Konzentration lag bei allen Versuchen bei 4 % bezüglich der Monomere und damit oberhalb der CMC. Als Initiator kam wieder Kaliumperoxodisulfat (KPS) mit einer Massenkonzentration von 0,5 Gew.-% (bzgl. Monomere) bei einer Polymerisationstemperatur von 70°C zum Einsatz. Der Feststoffgehalt lag bei 25 % zuzüglich der Acrylsäure. Der pH-Wert der Latices wurde nach Ende der Reaktion gemessen und anschließend mit Ammoniaklösung neutralisiert. Die Fällung der Latices erfolgte mittels eines variierenden Gemisches aus Methanol und 1 %-NaCl-Lösung. Die Ergebnisse der Versuchsreihe werden in Tabelle 19 dargestellt:

Tabelle 19: Eigenschaften der Polymere

Versuch	Monomere			Latices					
	Feed	MDG/BA	AA*	TS	Umsatz	MDG/BA	T <sub>G</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	[%]	[mol-%]	[%]	[%]	[%]	[mol-%]	[°C]	[10 <sup>5</sup> g mol <sup>-1</sup> ]	
EP62a	25	35:65	1	26,1	99,1	29:71	30	4,5	2,11
EP64a	25	35:65	2	24,8	98,7	28:72	26	3,9	3,23
EP65a	25	35:65	5	26,3	98,4	40:60	47	—	—
EP67a	25	35:65	7	26,2	99,2	39:61	48	—	—

\*bezüglich der Hauptmonomerfraktion MDG und BA

Die Versuche führten zu den gewohnt hohen Umsätzen (GC). Die Copolymerzusammenset-

zung weicht leicht von der Feedzusammensetzung ab. Da die Menge an Acrylsäure zu klein ist, um im Polymer-NMR nachgewiesen zu werden, kann sie in der Monomerenbilanz vernachlässigt werden. Sie wurde der vorbereiteten Monomerenmischung kurz vor Versuchsbeginn zugesetzt. Die molaren Massen haben die üblichen hohen Werte und zeigen keinerlei Trend, der Wert für EP67a konnte nicht bestimmt werden da sich das Polymer weder in Chloroform noch Wasser löste.

Die experimentellen Daten kolloidaler Art zeigt die Tabelle 20:

Tabelle 20: Kolloidale Eigenschaften der Latices

Versuch	AA	D	Polydisp.	N <sub>p</sub>	η	pH	Zeta
	bezüglich	vor Neutralisation nach Neutralisation					
	Monomere						
	[%]	[nm]	[ ]	[10 <sup>15</sup> ·cm <sup>-3</sup> ]	[mPa s]	[ ]	[mV]
EP62a	1	63	0,076	1,99	1,5	2,7	-25,6
		76	0,083		3,6	7,3	-38,2
EP64a	2	61	0,088	2,09	3,6	2,5	-23,8
		72	0,100		4,3	7,0	-38,1
EP65a	5	74	0,045	1,24	4,3	2,4	-27,1
		91	0,148		160,5	6,9	-43,1
EP67a	7	73	0,153	1,42	5,3	2,4	-31,5
		138	0,163		171,1	6,9	-37,1

Die Latices hatten nach Beendigung der Polymerisation pH-Werte zwischen pH 2,4 und pH 2,7. Die Ladung an der Oberfläche der Partikel vergrößerte sich durch die OH<sup>-</sup>-Gegenionen des zugesetzten Ammoniaks, wie man aus der Betrachtung der Zetapotentiale schließen kann. Bei den Polydispersitäten ist eine Zunahme hin zu einer breiteren Verteilung bei Neutralisation zu beobachten. Das deutet darauf hin daß die an der Oberfläche befindliche Acrylsäure nicht auf alle Partikel gleichmäßig verteilt ist, so daß die Partikel unterschiedlich stark aufquellen. Besonders breite Verteilung hat man bei EP67a mit hohem Gehalt an Polyacrylsäure. Hier fällt durch unterschiedliches Quellverhalten die Polydispersität besonders hoch aus.

Die Partikelgrößen nehmen erwartungsgemäß bei Neutralisation zu, da die Säureanionen der Acrylsäure mit den relativ großen Ammoniumionen assoziieren. Das führt zu einer Volumenzunahme der Latexpartikel. Bei 1 bzw. 2 % zugesetzter Acrylsäure vergrößern sich die Partikel lediglich um 11-13 nm. Bei 5 % Acrylsäure fällt die Zunahme mit 17 nm schon wesentlich stärker aus. Um fast das doppelte ihrer ursprünglichen Größe quellen die Partikel bei 7 %

zugewetzter Acrylsäure auf. Was ebenso bemerkenswert ist, ist die starke Zunahme der durchschnittlichen Scherviskosität, welche bei 5 bzw. 7 % Anteil an Polyacrylsäure auffällt. Die Latex hatte in beiden Fällen Gelkonsistenz nach Neutralisation. Dieser "Gel-Erscheinung" trat nicht bei den Versuchen mit niedrigerer Acrylsäuremenge auf.

Die Abbildungen 57 bis 62 zeigen die Fließkurven der Latices, wobei bei EP62a, EP65a und EP67a die Fließkurven vor und nach der Neutralisation verglichen werden können:

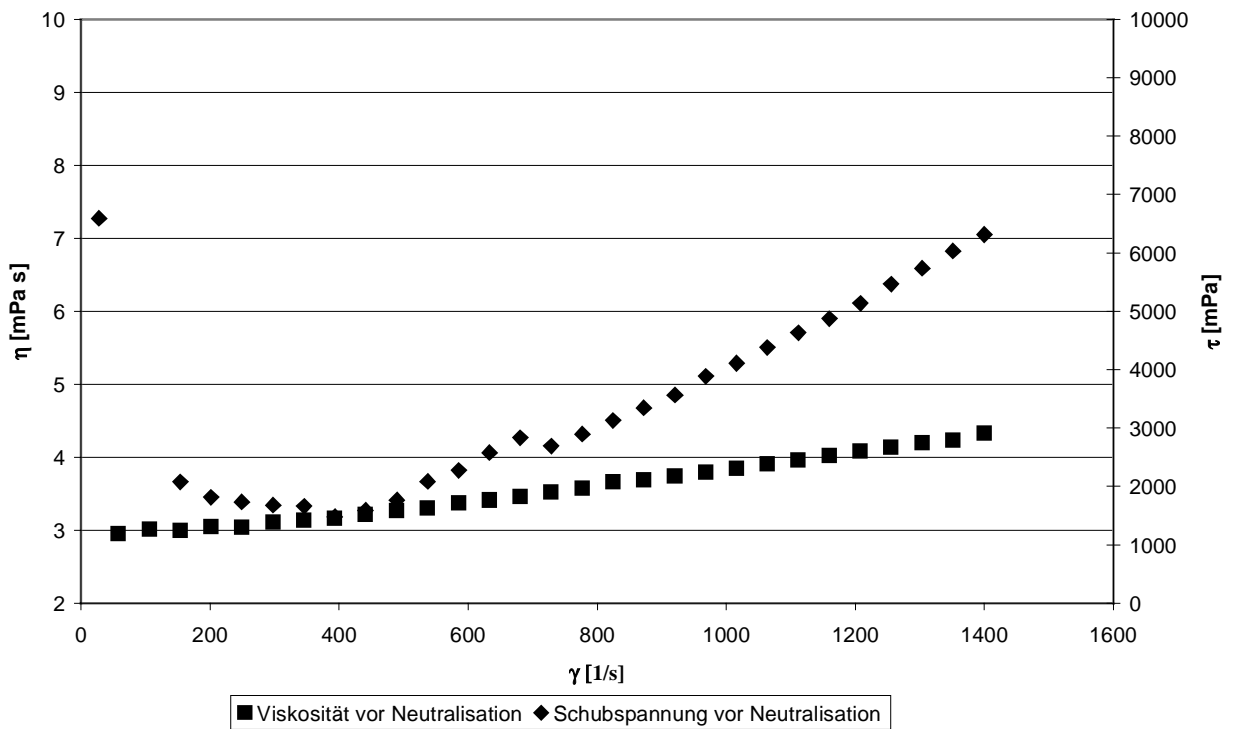


Abb. 57: Fließkurven von der Latex EP64a mit 2 % AA vor der Neutralisation



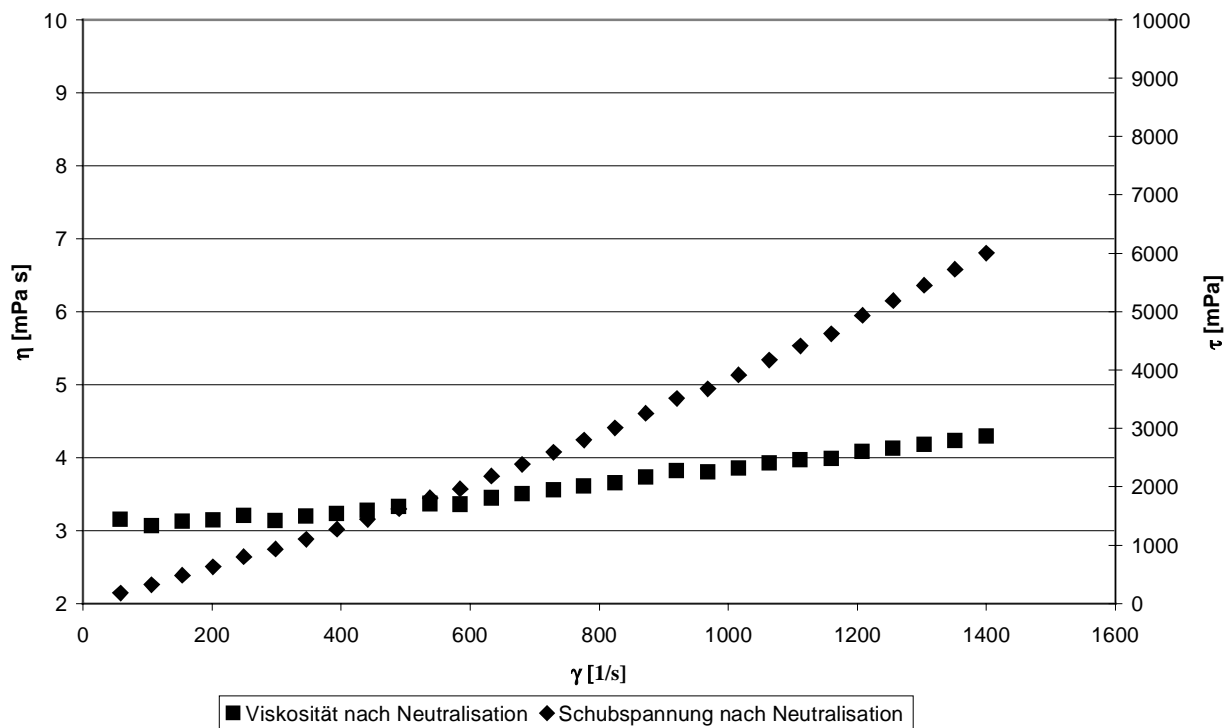


Abb. 58: Fließkurven von der Latex EP62a mit 1 % AA nach der Neutralisation

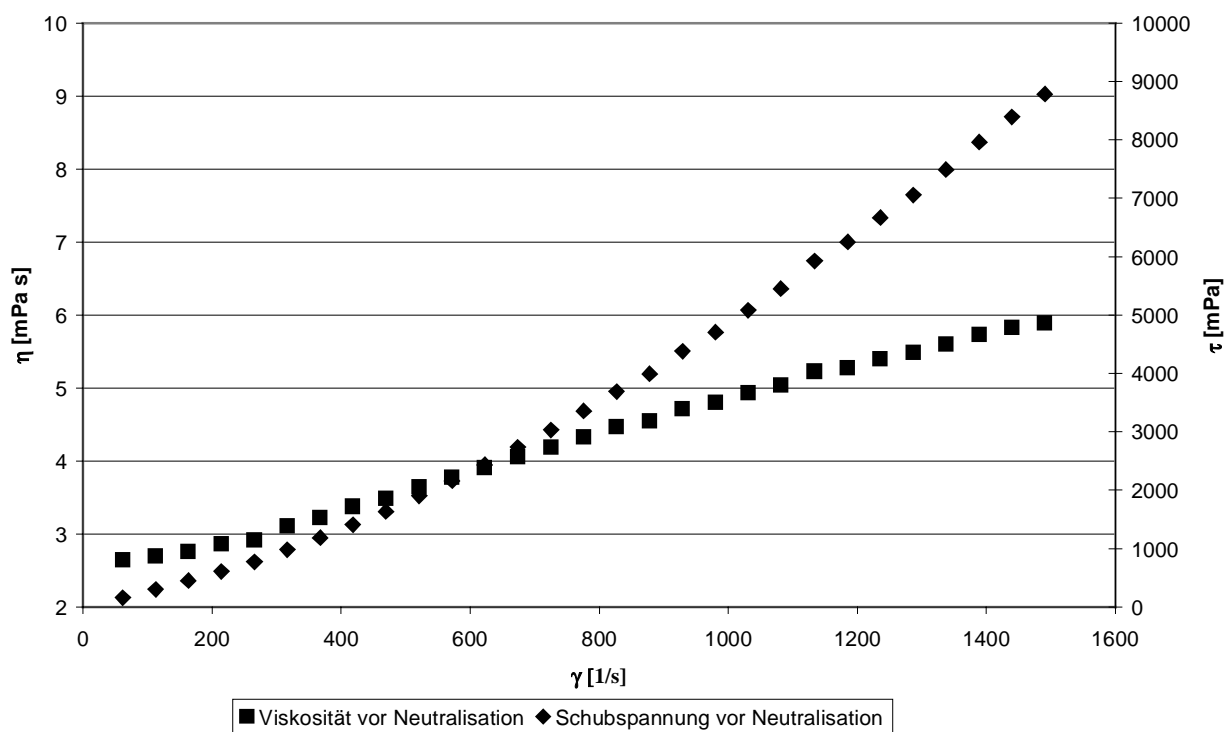


Abb. 59: Fließkurven von der Latex EP65a mit 5 % AA vor der Neutralisation

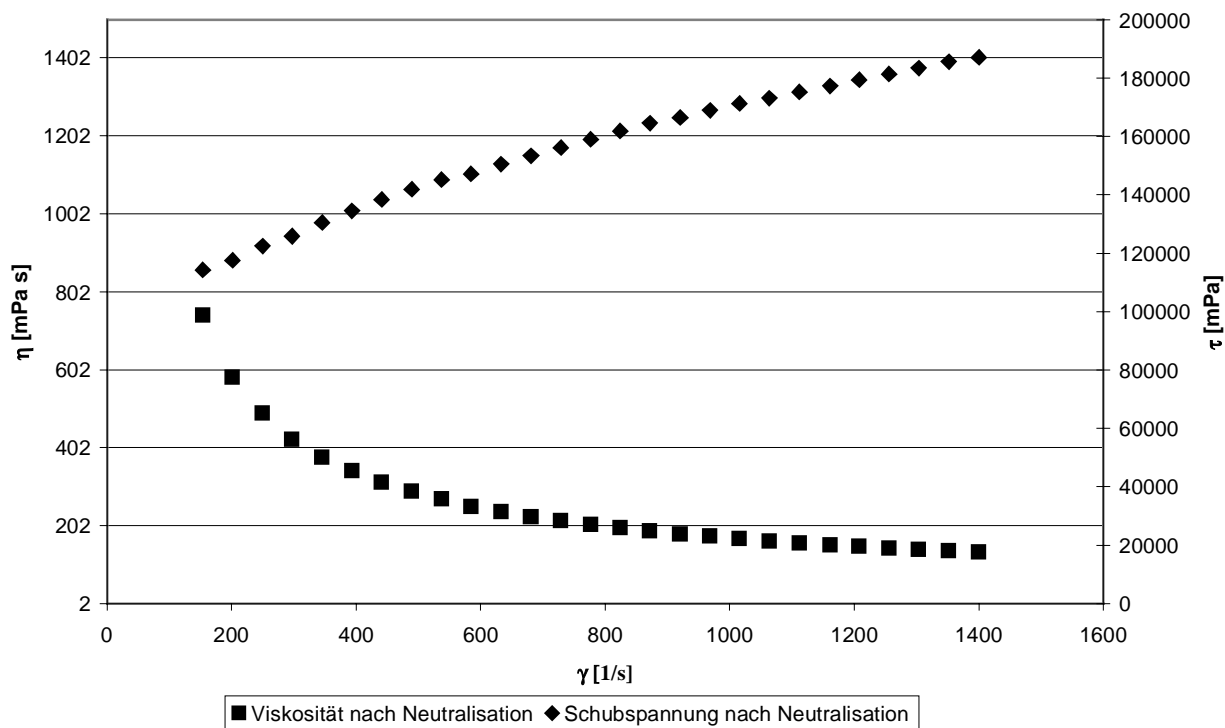


Abb. 60: Fließkurven von der Latex EP65a mit 5 % AA nach der Neutralisation

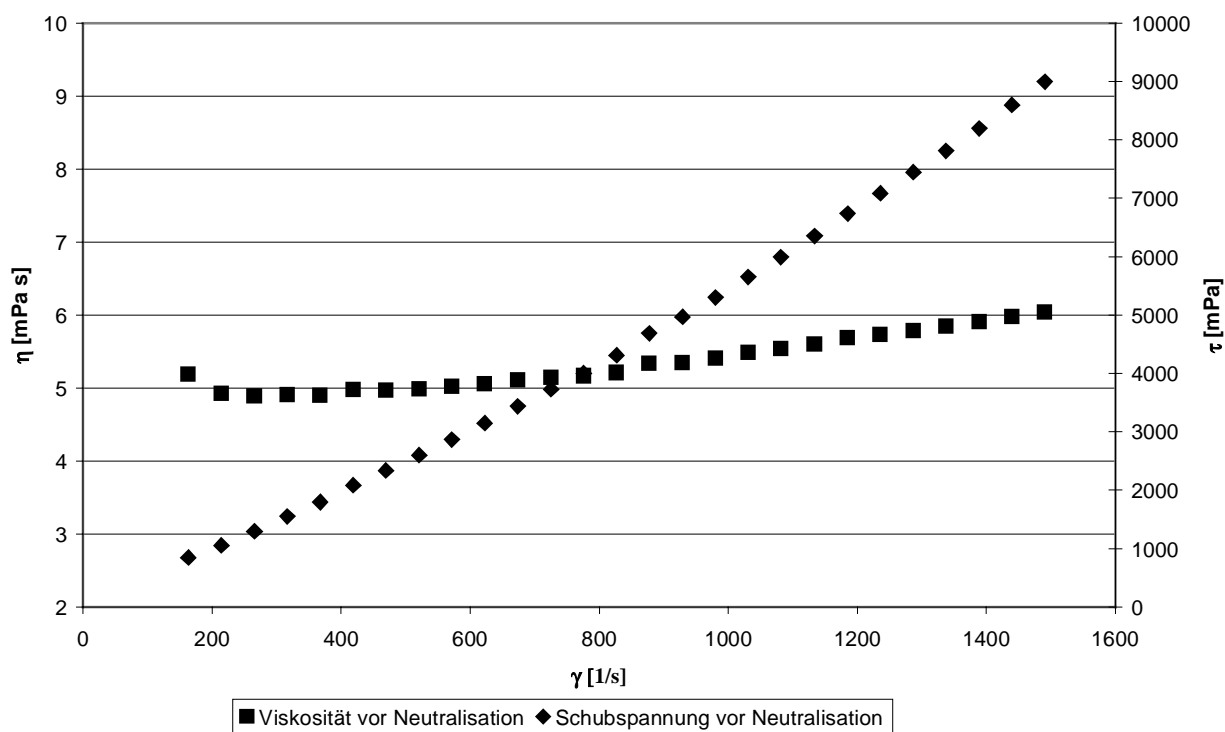


Abb. 61: Fließkurven von der Latex EP67a mit 7 % AA vor der Neutralisation

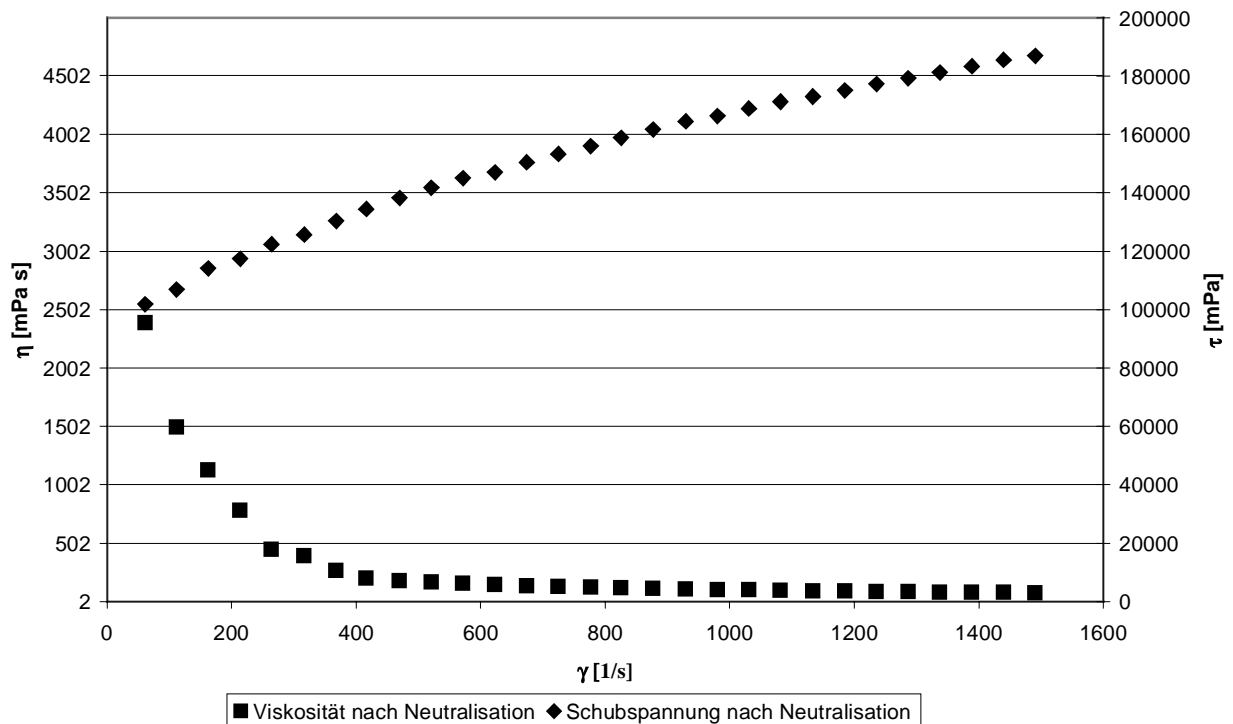


Abb. 62: Fließkurven von der Latex EP67a mit 7 % AA nach der Neutralisation

Die nicht ganz linearen Kurvenverläufe der Schubspannungs-Kurven und der Anstieg der Scherviskosität bei zunehmender Schergeschwindigkeit bei den Latices EP64a, EP65a und EP67a vor der Neutralisation sind ein typisches Zeichen für dilatantes Verhalten, ein für Dispersionen recht häufiges Phänomen<sup>[19]</sup>. Die Dilatanz ist auch bei EP62a zu erkennen, wobei dort die Neutralisation durch den niedrigen Gehalt an Acrylsäure keinen Unterschied am dilatanten Verhalten zeigt. Allerdings ist der Anstieg der Scherviskosität von der Dimension her (1,5 bis 2,0 mPa s) recht gering, so daß die Dilatanz eher schwach ausfällt und dem Verlauf der Schubspannungskurve die Latices fast Newtonsches Fließverhalten aufweisen. Die starken Schwankungen am Anfang der Messungen sind gerätebedingt.

Interessant ist der Kurvenverlauf bei EP65a und EP67a nach der Neutralisation: Die Scherviskosität fällt von Anfangs recht hohen Werten mit steigender Schergeschwindigkeit gleichmäßig ab. Man hat hier ein typisches strukturviskoses (pseudoplastisches) Verhalten. Der Kurvenverlauf der Schubspannung belegt dieses Phänomen.

Die Frage ist nun, wieviel der zugesetzten Acrylsäure sich als Polyacrylsäure an der Oberfläche der Partikel anlagert, bzw. wie groß der Anteil der im Polymerpartikel verbleibenden Polyacrylsäure ist. Der sich an der Oberfläche befindliche Anteil wirkt sich durch Wechselwirkungen in der wäßrigen Phase auf die Scherviskosität aus aber auch auf die Größe der Partikel. Der im Inneren des Partikel verbleibende Teil wirkt sich lediglich auf die Partikelgröße

aus. Die ermittelten Zetapotentiale ermöglichen dabei keinerlei Rückschlüsse. Daher mußten andere Wege gefunden werden, um den Anteil der an der Oberfläche befindlichen Polyacrylsäure zu bestimmen. Es wurde dabei die Methode der konduktometrischen Titration gewählt. Dazu wurde die nicht neutralisierte Latex mit 0,1 % NaOH bis pH 7 neutralisiert.

Aus dem Verbrauch an Natronlauge ließ sich der Anteil des an der Oberfläche wirksamen Polyelektrolyten berechnen dieser wird in Tabelle 21 gezeigt:

Tabelle 21: Bestimmung der Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche (die linke Spalte ist für die rechte Spalte gleich 100 %)

Versuch	Acrylsäure	
	bezüglich der Monomere	an der Partikeloberfläche
	[%]	[%]
EP62a	1	37
EP64a	2	45
EP65a	5	57
EP67a	7	62

Während bei 1 und 2 % eingesetzter Acrylsäure der Anteil an der Oberfläche unter 50 % liegt, ist bei größeren Mengen an Acrylsäure eine deutliche Zunahme des an der Oberfläche befindlichen Elektrolyten zu verzeichnen. Das ist vor allem auch darauf zurückzuführen, daß im mehr hydrophoben Inneren der Partikel sich nur eine begrenzte Menge an hydrophiler Acrylsäure ansammeln kann, was dann zu einer stärkeren Belegung der Oberfläche mit den schon diskutierten Konsequenzen führt.

Im nächsten Kapitel wird noch eine Versuchsreihe mit Einbau von Acrylsäure im Semi-Batch-Verfahren beschrieben, die dann hiermit verglichen wird.

Die Partikel der Latex EP67a (vor der Neutralisation) wurden mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genauer untersucht. Die beiden Abbildungen 63 und 64 auf der nächsten Seite zeigen die Aufnahmen mit 90000-facher Vergrößerung und mit unterschiedlichen Kontrastmitteln präpariert:

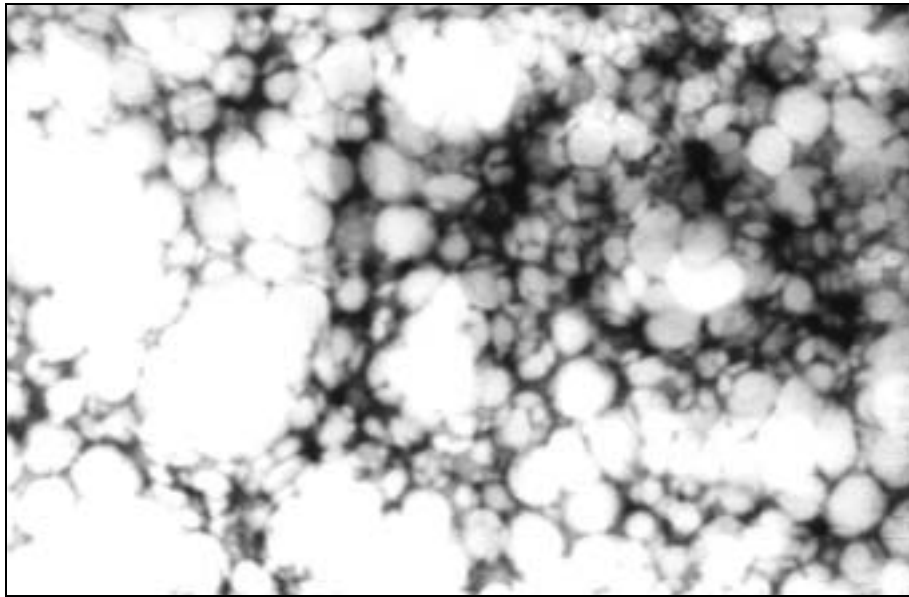


Abb. 63: Latex EP67a (vor Neutralisation), mit Phosphorwolframsäure kontrastiert, 90.000-fache Vergrößerung

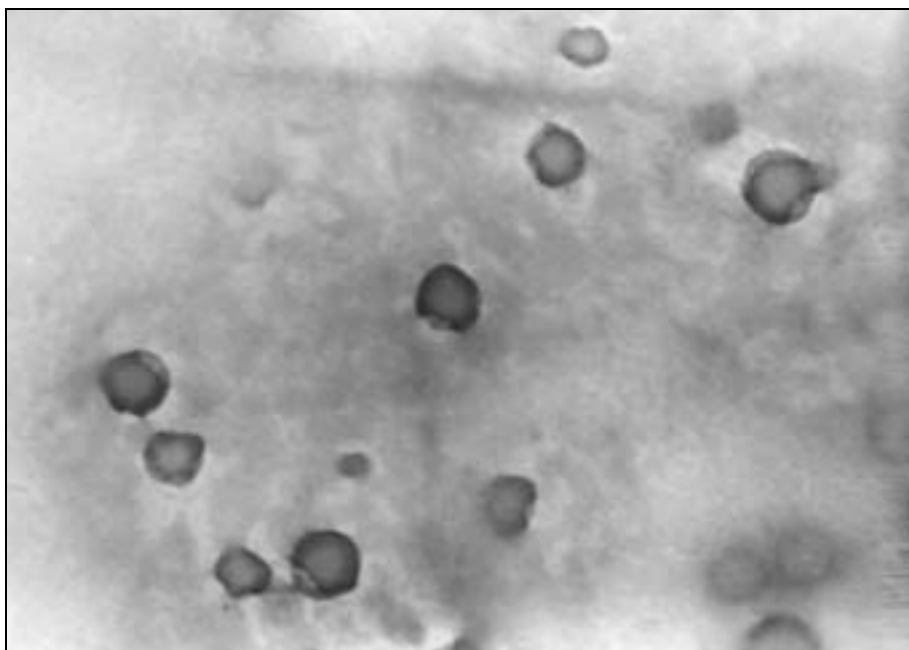


Abb. 64: Latex EP67a (vor Neutralisation), mit Osmiumtetroxid kontrastiert, 90.000-fache Vergrößerung

Als erstes fällt auf, daß die Methode der Kontrastierung ganz unterschiedliche Resultate bringt. Während bei der Kontrastierung mit Phosphorwolframsäure die Partikel weiß (sehr nah) bis grau (etwas weiter) zu erkennen sind, dafür räumlich und in großer Zahl, bringt die Kontrastierung mit Osmiumtetroxid eine sehr viel niedrigere Zahl sichtbarer Partikel, die

dunkel erscheinen. Das ist auf die stark oxidierende Wirkung dieser Substanz zurückzuführen. Die Partikel zeigen trotz der dunkleren Außenschicht keine weitere Struktur auf. Bei beiden Methoden ist die erstere wegen der größeren Zahl der sichtbaren Partikel die vorteilhaftere. Die aus den Abbildungen berechneten mittleren Partikelgrößen sind bei EP67a in Abb. 60: 54 nm; bei Abb. 61: 52 nm. Die mit dem Zetasizer bestimmte Partikelgröße liegt mit 73 nm höher. Das ist auf den Wegfall der durch das Tensid gebildeten Hydrathülle im Trocknungsvorgangs zurückzuführen. Die Abbildungen zeigen recht einheitliche Partikel. Weitere Abbildungen sind in den nächsten Kapiteln zu finden.

### **6.3 Copolymerisation im Semi-Batch-Verfahren (halbkontinuierlich)**

Bei diesen Verfahren, welches bereits in Kapitel 4.2.4 erwähnt wurde, werden die Monomere entweder zusammen oder jeweils getrennt der Polymerisationsreaktion zugeführt. Sie können dabei als reine Monomere (Monomerenzulaufsverfahren) oder als bereits in Wasser emulgierte Form (Pre-Emulsions-Verfahren) zugesetzt werden. Die Wahl der Methode beeinflusst im Wesentlichen die kolloidalen Eigenschaften der Latex. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Pre-Emulsions- und das Monomerenzulaufsverfahren angewendet. Die Monomere wurden dabei stets als Gemisch zugegeben.

#### **6.3.1 Abhängigkeit der Viskosität von der Partikelgröße bei hohen Feststoffgehalt**

Die folgende Versuchsreihe wurde bei 70°C im "Pre-Emulsionsverfahren" durchgeführt. Der Feststoffgehalt betrug bei allen Versuchen 40 Gew-%. Zwar ist der eingesetzte Emulgator (SDS) durchaus in der Lage, Emulsionen mit bis zu 50 % TS zu stabilisieren, für die Betrachtung der Viskositäten sollten 40 % TS ausreichen. Als Initiator kam, wie gewohnt, KPS mit 0,5 % bzgl. Monomere zum Einsatz. Dieser wurde zu 15 % zum Start der Reaktion zugesetzt, der Rest im Laufe der Polymerisation. Einzelheiten zu den Verfahrensparametern befinden sich im experimentellen Teil (Kapitel 9.3.3). Die Konzentration des Emulgators wurde ausgehend von 0,5 Gew-% (oberhalb der CMC) in drei Schritten auf 2 Gew-% bzgl. der Monomere erhöht. Das Monomerenverhältnis von MDG:BA im Feed wurde auf 21:79 (mol-%) eingestellt.

Die Polymerisationen brachten die üblichen hohen Umsätze und Molekulargewichte in Tabelle 22:

Tabelle 22: Analyse der Polymere

Versuch	Monomere		Latices					
	Feed	MDG/BA	TS	Umsatz	MDG/BA	T <sub>G</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>N</sub>
	[%]	[mol-%]	[%]	[%]	[mol-%]	[°C]	[10 <sup>6</sup> g mol <sup>-1</sup> ]	
EP69a	40,0	21:79	39,5	99,7	25:75	20	4,6	1,23
EP55b	40,0	21:79	39,8	98,0	21:79	18	8,1	1,68
EP55c	40,0	21:79	39,6	97,0	21:79	18	5,7	2,03
EP69b	40,0	21:79	39,9	99,4	30:70	26	4,4	2,51

Die Copolymerzusammensetzungen entsprachen in etwa dem Monomerenfeed. Die T<sub>G</sub>-Werte entsprachen den Copolymerzusammensetzungen. Die rheologisch-kolloidalen Ergebnisse zeigt die Tabelle 23:

Tabelle 23: Rheologische und kolloidale Ergebnisse:

Versuch	Emulgator	D	Polydisp.	η	N <sub>p</sub>	Zeta
	bzgl. Monomere					
	[%]	[nm]		[mPa s]	[10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> ]	[mV]
EP69a	0,5	111	0,082	5,3	5,5	-33,0
EP55b	1	89	0,062	13,2	10,8	-32,6
EP55c	1,5	79	0,074	17,6	15,3	-33,5
EP69b	2	69	0,081	22,4	23,2	-32,9

Als erstes fallen die mit steigender Emulgatorkonzentration abnehmenden Partikelgrößen auf. Diese wirken sich direkt auf die Scherviskositäten aus, welche wiederum mit abnehmender Partikelgröße zunehmen. Die Zahl der Partikel verhält sich entsprechend der Emulgatorkon-



zentration. Die Polydispersitäten deuten auf eine enge Partikelgrößenverteilung hin. Die Werte für das Zetapotential liegen in dem für stabile Polymerdispersionen üblichen Bereich. Die folgende logarithmische Auftragung in Abbildung 65 zeigt die Partikelgrößen und die Zahl der Partikel in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration:

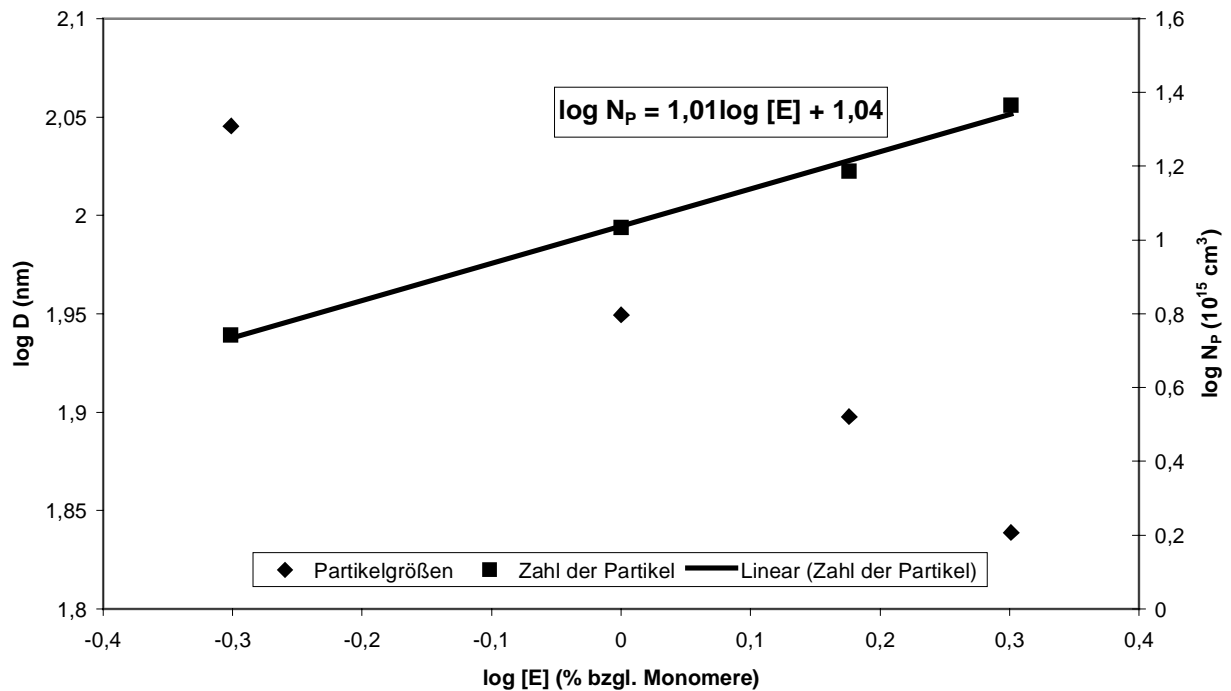


Abb. 65: Abhängigkeit der Partikelgrößen und der Zahl der Partikel von der Emulgatorkonzentration

Klar zu erkennen ist eine lineare Abhängigkeit beider Parameter von der Emulgatorkonzentration. Dabei ist zu erkennen, daß die Abhängigkeit der Zahl der Partikel von der Emulgatorkonzentration nicht der in Tabelle 3 vorhergesagten Formel  $N_p \approx [E]^{0,6}$  gehorcht. Das bestätigt, daß die Tabelle speziell für den Idealfall Styrol zutrifft und nicht problemlos auf andere komplexere Systeme übertragbar ist.

In den Abbildungen 66 bis 68 sind die Fließkurven der vier Latices aufgeführt:

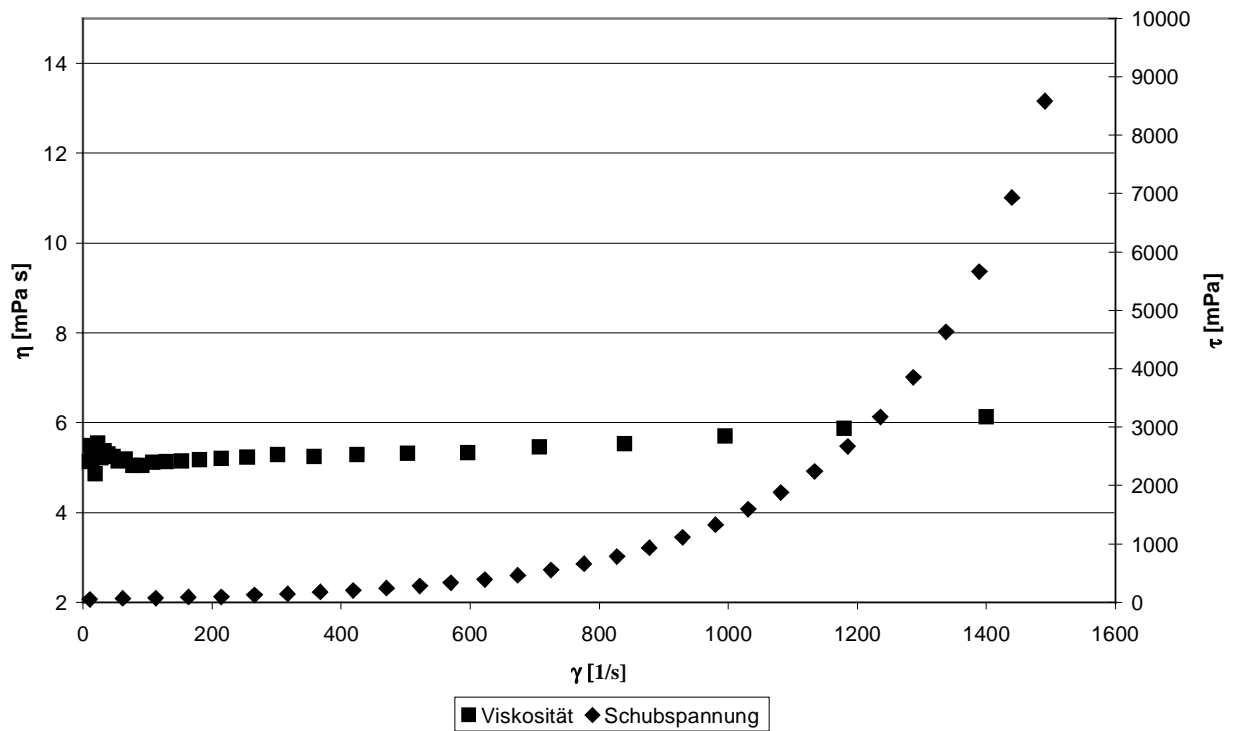


Abb. 66: Fließkurven der Latex EP69a, [E] = 0,5 Gew-%

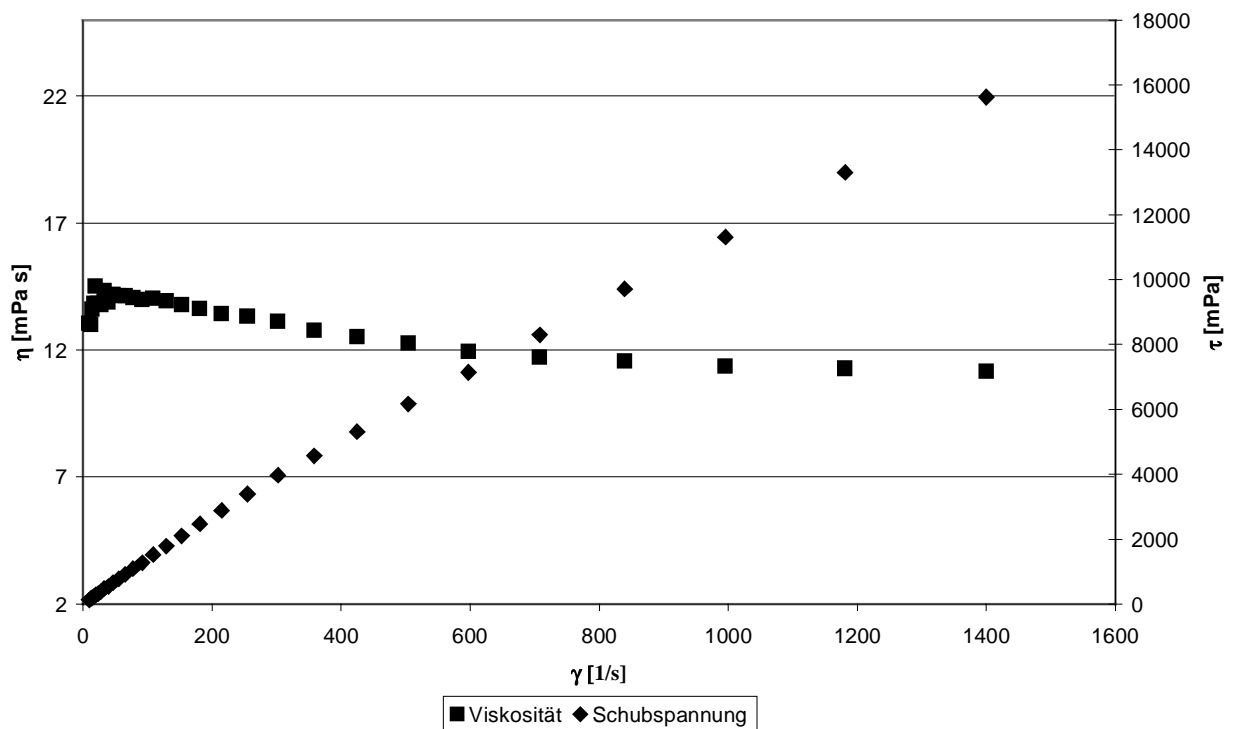


Abb. 67: Fließkurven der Latex EP55b, [E] = 1 Gew-%

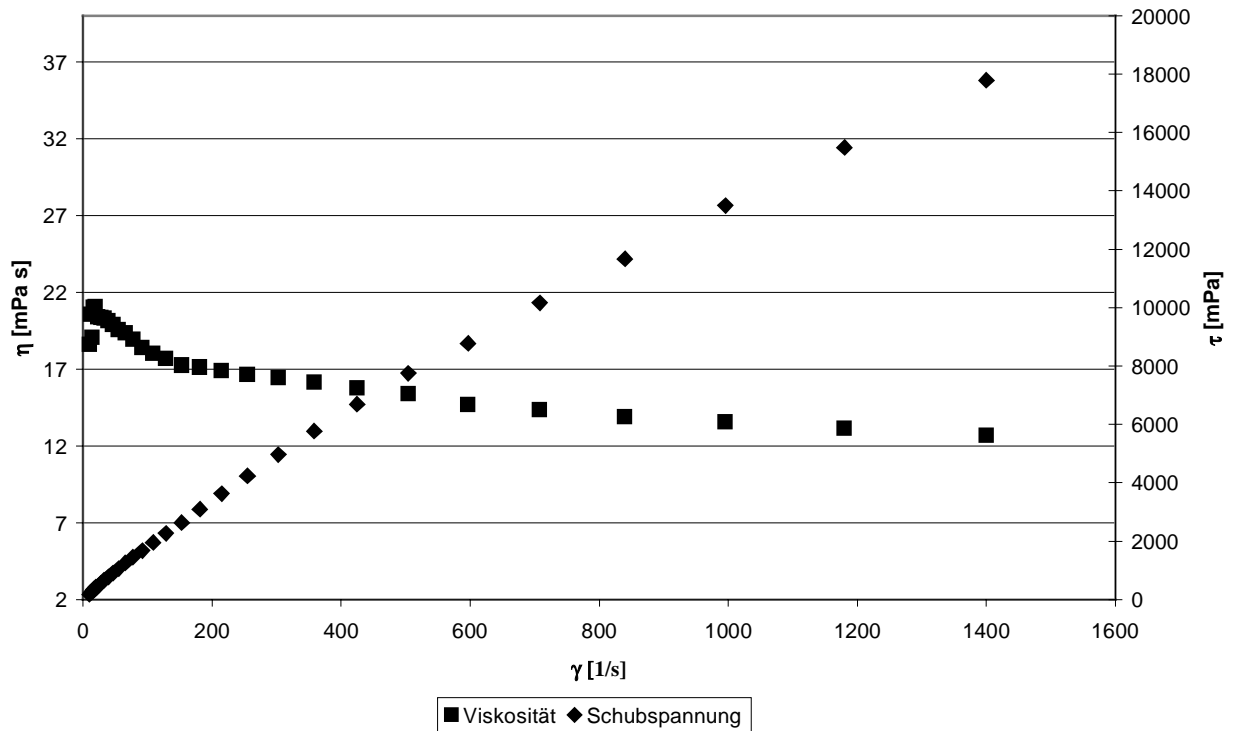


Abb. 68: Fließkurven der Latex EP55c,  $[E] = 1,5 \text{ Gew-\%}$

Während bei EP69a in Abbildung 66 der Kurvenverlauf annähernd newtonsches Verhalten aufweist, deutet bei zunehmender Viskosität der Kurvenverlauf eher auf strukturviskoses bzw. pseudoplastisches Verhalten der Latex hin. Dieses ist gut bei den Latices EP55b und EP55c in den Abbildungen 67 und 68 zu erkennen.

Eine weitere Graphik in Abbildung 69 soll den Verlauf der Scherviskositäten ( $\eta$ ) im Abhängigkeit von der Partikelgröße (D) zeigen:

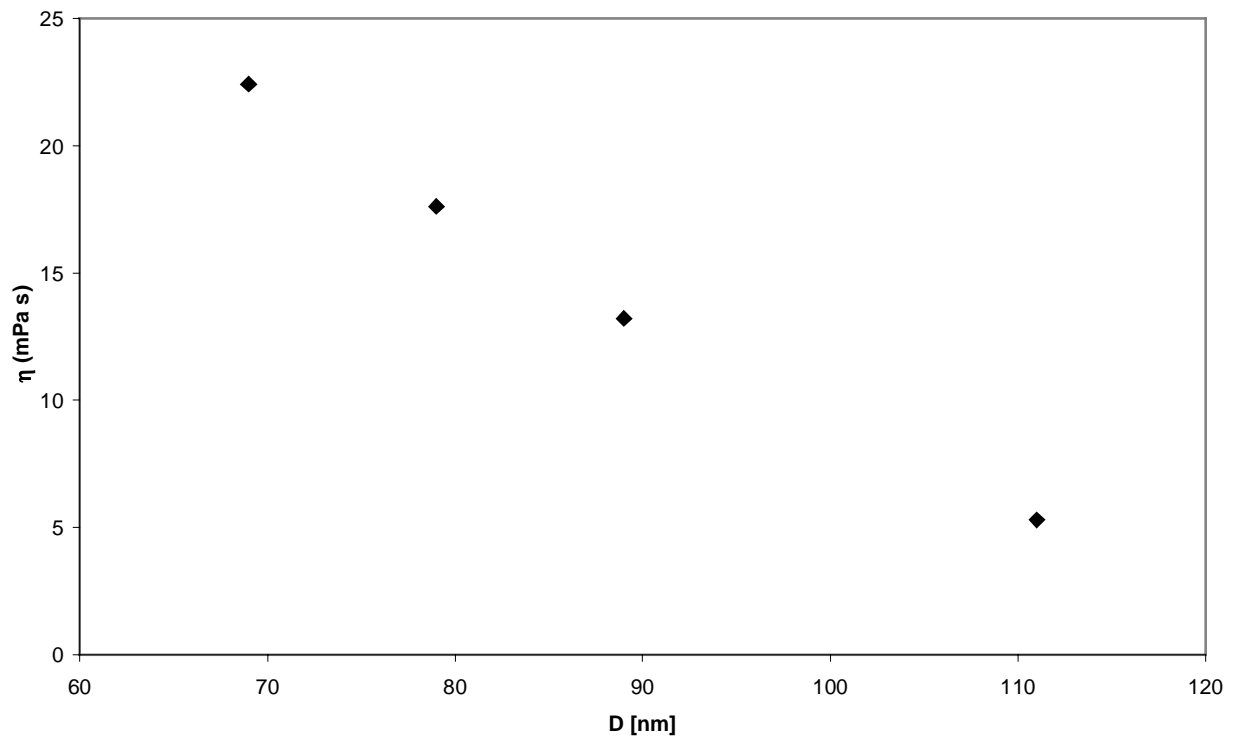


Abb. 69: Abhängigkeit der Scherviskosität von den Partikelgrößen

Es ist in diesen Fall auch ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Es zeigt sich also im Falle höheren Feststoffgehaltes, daß das Fließverhalten der Latex durch die Partikelgröße beeinflusst wird.

### 6.3.2 Abhängigkeit der kolloidalen Eigenschaften und des Fließverhaltens von der Menge eingebauter Acrylsäure im Monomerenzulauf-Verfahren

Der verwendete Emulgator war wiederum SLES. Die Konzentration lag bei allen Versuchen bei 4 Gew-% bezüglich der Monomere und damit oberhalb der CMC. Als Initiator kam 0,5 Gew-% (bzgl. Monomere) Kaliumperoxodisulfat (KPS) bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C zum Einsatz. Die gegenüber den bisherigen Polymerisationsversuchen niedrigere Temperatur wurde gewählt, um die Reaktion besser zu kontrollieren. Der Feststoffgehalt lag bei 25 Gew-% zuzüglich der Acrylsäure (AA). Der pH-Wert der Latices wurde nach Ende der Reaktion gemessen und anschließend mit Ammoniaklösung neutralisiert. Die Fällung der Latices erfolgte mittels eines variierenden Gemisches aus Methanol und 1 %-NaCl-Lösung. Die Ergebnisse der Versuchsreihe werden in Tabelle 24 dargestellt:

Tabelle 24: Synthese und Charakterisierung der Latices

Versuch	Monomere			Charakterisierung der Polymere					
	Feed	MDG/BA	AA*	TS	Umsatz	MDG/BA	T <sub>G</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	[%]	[mol-%]	[%]	[%]	[%]	[mol-%]	[°C]	[10 <sup>6</sup> g mol <sup>-1</sup> ]	
<b>EP67b</b>	25	35:65	1	25,7	99,2	39:61	54	5,9	2,21
<b>EP67c</b>	25	35:65	2	25,6	98,8	40:60	57	5,4	1,95
<b>EP65b</b>	25	35:65	5	26,6	98,4	41:59	55	7,9	2,14

\* AA Gew-% bezüglich MDG/BA

Die Polymerisationen ergaben, wie üblich, hohe Umsätze und Molekulargewichte. Letztere zeigen keinen Trend.

Die Tabelle 25 auf der folgenden Seite zeigt die Ergebnisse rheologischer und kolloidalen Art:

Tabelle 25: Rheologische und kolloidale Eigenschaften:

Versuch	AA	D	Polydisp.	N <sub>P</sub>	η	pH	Zeta
	bezüglich	vor Neutralisation nach Neutralisation					
	Monomere						
	[%]	[nm]		[10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> ]	[mPa s]		[mV]
<b>EP67b</b>	1	76	0,078	1,12	3,4	3,2	-32,2
		76	0,092		3,5	7,7	-35,4
<b>EP67c</b>	2	86	0,067	0,77	3,7	3,1	-31,8
		88	0,087		4,1	7,0	-33,5
<b>EP65b</b>	5	69	0,056	1,25	4,1	2,5	-32,9
		115	0,069		34,6	7,2	-38,1

Die pH-Werte lagen nach Ende der Polymerisation zwischen pH 2,5 und pH 3,2. Das war auf die im Polymer eingebaute Acrylsäure zurückzuführen. Die Ladung an der Oberfläche der Partikel vergrößerte sich durch die OH<sup>-</sup>-Gegenionen des zugesetzten Ammoniaks, wie man aus der Betrachtung der Zetapotentiale schließen kann.

Bei Neutralisation werden die Latices etwas polydisperser. Das ist wieder auf das unterschiedliche Quellverhalten der einzelnen Partikel zurückzuführen. Im großen und ganzen sind die Latices wieder recht monodispers. Sie unterscheiden sich nicht in dieser Eigenschaft in der vorangegangenen Versuchsreihe im Batch-Verfahren.

Die Partikelgrößen sollten erwartungsgemäß bei Neutralisation zunehmen. Dieses wird aber bei EP67b nicht beobachtet. Bei 2 % zugesetzter Acrylsäure vergrößern sich die Partikel lediglich um 2 nm. Bei 5 % Acrylsäure ist die Zunahme mit 46 nm erheblich stärker. Die Scherviskositäten erhöhen sich in beiden Versuchen nur um 0,1 bzw. 0,4 mPa s. Das ist im Gegensatz zu EP65b nicht viel, wo sich die Scherviskosität um mehr als den Faktor 8 vergrößert. Die Latex war aber, im Gegensatz zu den analogen Versuchen im Batch-Verfahren, nicht in Gel-Konsistenz, sondern noch leicht beweglich.

Die folgenden Abbildungen 70-72 zeigen die Fließkurven der Latices dieser Versuchsreihe, zusammengefaßt in je einer Abbildung die Fließkurven vor und nach der Neutralisation. Zwecks besserer Übersichtlichkeit wurde auf die Auftragung der Schubspannung  $\tau$  verzichtet:

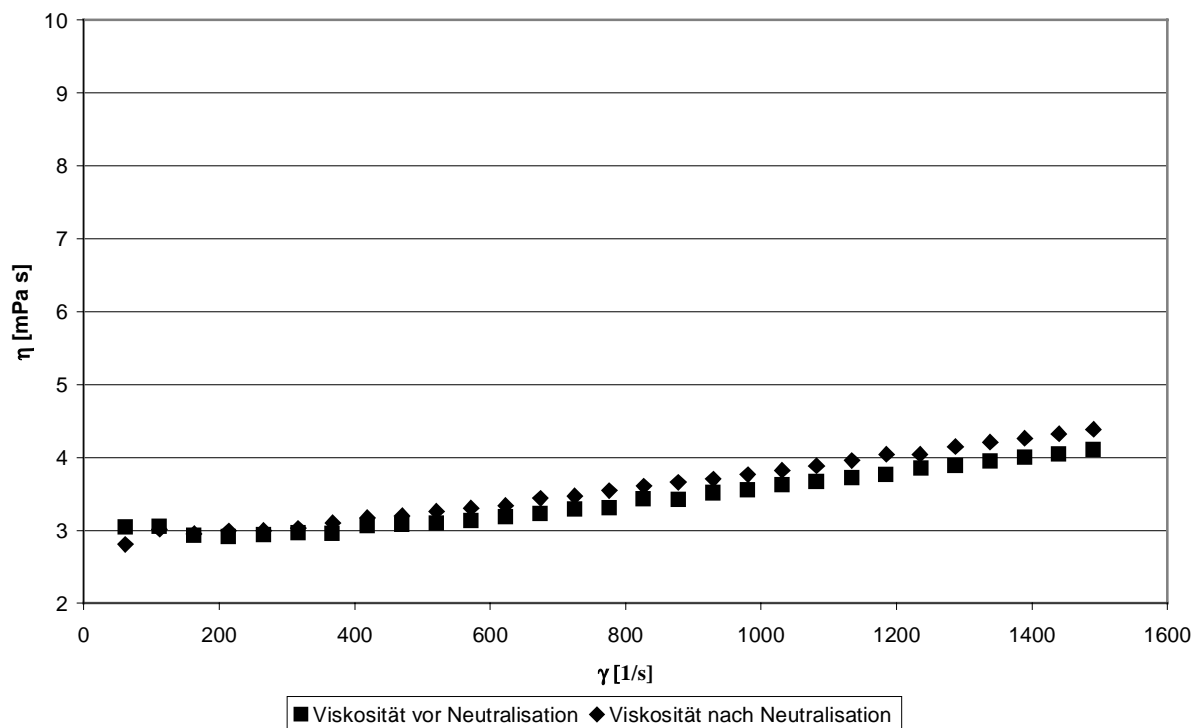


Abb. 70: Fließkurven der Latex EP67b vor und nach der Neutralisation

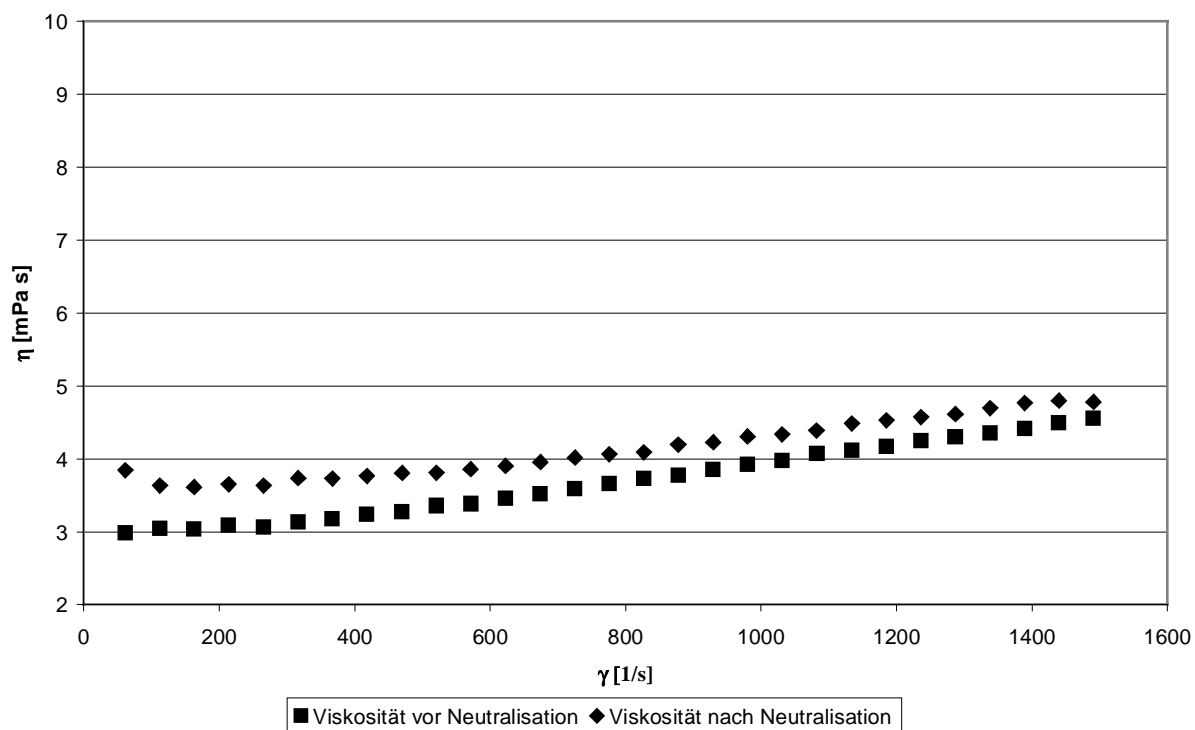


Abb. 71: Fließkurven der Latex EP67c vor und nach der Neutralisation

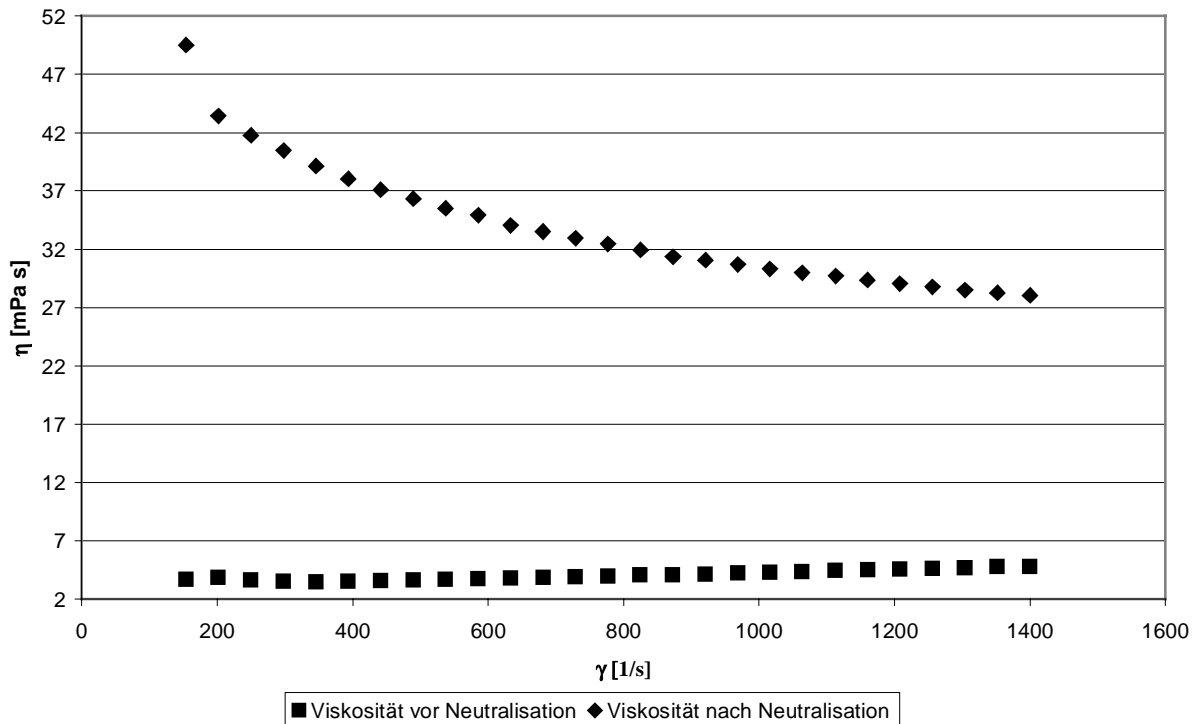


Abb.: 72: Fließkurven der Latex EP65b vor und nach der Neutralisation

Bei den Fließkurven der Latices EP67b und EP67c mit 1 bzw. 2 Gew-% AA bzgl. MDG/BA sind die Fließkurven wieder leicht ansteigend bei zunehmender Schergeschwindigkeit, was auf eine schwache Dilatanz schließen läßt. Der Abstand der beiden Kurven zueinander vergrößert zusehends bis einer deutlichen Distanz in Abbildung 70. Dort bei der Latex EP65b mit 5 Gew-% AA bzgl. MDG/BA ist neben der wieder leicht ansteigenden Kurve vor der Neutralisation eine deutlich abfallende Kurve nach der Neutralisation zu erkennen. Dieses ist wieder ein Zeichen für pseudoplastisches Verhalten der Latex.



Der Anteil der Acrylsäure AA an der Partikeloberfläche wurde wieder durch Titration mit 0,1 % NaOH bis pH 7 ermittelt. Die so erhaltenen Werte werden zwecks Vergleichs mit denen aus der Versuchsreihe im Batch-Verfahren in Tabelle 26 verglichen:

Tabelle 26: Bestimmung der Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche (die linke Spalte ist für die jeweils rechte Spalte gleich 100 %)

Versuch	AA	PAA	Versuch	AA	PAA
<b>Semi-Batch</b>	bezüglich der Monomere	an der Partikeloberfläche	<b>Batch</b>	bezüglich der Monomere	an der Partikeloberfläche
	[%]	[%]		[%]	[%]
<b>EP67b</b>	1	36	<b>EP62a</b>	1	37
<b>EP67c</b>	2	43	<b>EP64a</b>	2	45
<b>EP65b</b>	5	46	<b>EP65a</b>	5	57

Bei Acrylsäurekonzentrationen von 1 bis 2 % bzgl. Monomere unterscheiden sich die Anteile der COOH-Gruppe an der Partikeloberfläche nicht nennenswert, höchstens bis zu 2 %. Bei größeren Mengen an zugesetzter Acrylsäure (5 %) befindet sich deutlich mehr an der Oberfläche. Hier hat also das Verfahren einen erheblichen Einfluß.

Um den Einfluß des verwendeten Verfahrens besser diskutieren zu können, werden die Viskositäten und Partikelgrößen beider Versuchsreihen in Tabelle 27 nebeneinander verglichen:

Tabelle 27: Vergleich von Partikelgröße und Scherviskosität aller Versuche mit zugesetzter Acrylsäure (AA)

Versuch	AA	D	$\eta$	Versuch	AA	D	$\eta$
	bezüglich	vor Neutralisation			bezüglich	vor Neutralisation	
<b>Semi-Batch</b>	Monomere	<i>nach Neutralisation</i>		<b>Batch</b>	Monomere	<i>nach Neutralisation</i>	
	[%]	[nm]	[mPa s]		[%]	[nm]	[mPa s]
<b>EP67b</b>	1	76	3,4	<b>EP62a</b>	1	63	3,5
		76	3,5			76	3,6
<b>EP67c</b>	2	86	3,7	<b>EP64a</b>	2	61	3,6
		88	4,1			72	4,3
<b>EP65b</b>	5	69	4,1	<b>EP65a</b>	5	74	4,3
		115	34,6			91	160,5

Im Falle niedriger Acrylsäurekonzentrationen (1-2 %) erhält man im Batch-Verfahren kleinere Partikel. Diese quellen aber bei Neutralisation viel stärker auf. Bei 5 % Acrylsäure ist das Aufquellverhalten beiden Verfahren sehr unterschiedlich. Im Semi-Batch-Verfahren quellen die Partikel viel stärker auf. Auch die Scherviskositäten nehmen im Falle niedriger Acrylsäurekonzentrationen bei beiden Verfahren in gleicher Dimension nur wenig zu. Das ist auf die fast identischen Anteile an Carboxyl-Gruppen an der Partikeloberfläche zurückzuführen. Einen erheblichen Unterschied erkennt man bei der Scherviskosität der stark Acrylsäurehaltigen (5 %) Latices. Während sich dort die Scherviskosität vor der Neutralisation kaum unterscheiden ist, nimmt sie im Falle des Batch-Verfahrens um das 40-fache zu. Beim Semi-Batch-Verfahren hatte man dagegen lediglich eine 8-fache Zunahme. Erklärbar ist dieses Phänomen zum einen mit einem um 11 % höheren Anteil an Acrylsäure an der Partikeloberfläche. Die erhöhte Menge dieses Polyelektrolyten an der Partikeloberfläche und teilweise in wässriger Phase wirkt sich erheblich auf die Viskosität aus. Das ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß bereits eine Lösung von 0,35 % Polyacrylsäure in Wasser die Lösung bei Neutralisation in ein Gel verwandelt.

Das Polymerisationsverfahren hat also erheblichen Einfluß darauf, wo sich die Acrylsäure nach Ende der Polymerisation befindet. Dieser Effekt ist leicht erklärbar. Beim Batch-Verfahren wird das gesamte Monomergemisch auf einmal in der wässrigen Phase dispergiert und die Emulsionspolymerisation gestartet. Dabei hat die im Gegensatz zu den anderen beiden Monomeren hydrophile Acrylsäure genug Zeit, sich während der Polymerisation an der Partikeloberfläche anzulagern. Natürlich befindet sich, bedingt durch die hohe Polymeri-

sationsgeschwindigkeit auch ein Teil der Acrylsäure im Inneren des Partikels, fixiert durch die schnell polymerisierenden Saccharidmonomere. Dabei ist zu beachten, daß die Acrylsäure selber reaktiv ist und mit den beiden Hauptmonomeren copolymerisiert. Im Falle des Batch-Verfahrens homopolymerisiert die Acrylsäure teilweise vermehrt an der Oberfläche. Beim Semi-Batch-Verfahren werden die Monomere langsam der Polymerisationsreaktion zugeführt, nach Möglichkeit so, daß immer ein Mangel an Monomeren in der Emulsion vorliegt. Dabei trennt sich die Acrylsäure nicht so stark von den wasserunlöslichen Monomeren ab, so daß ein größerer Teil von ihr mit in die Partikel mit einpolymerisiert. Folglich befindet sich dann an der Oberfläche der Partikeln viel weniger einpolymerisierte Acrylsäure.

Interessant ist nun die Bestimmung der Partikelgrößen der getrockneten Latex und der Partikelmorphologie mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die folgenden Abbildungen zeigen die TEM-Aufnahmen unterschiedlich vergrößert und überwiegend mit Phosphorwolframsäure und teilweise mit Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) kontrastiert.

Als erstes kommen Bilder von der Latex EP67b, hergestellt mit 1 % AA nach dem Semi-Batch-Verfahren:

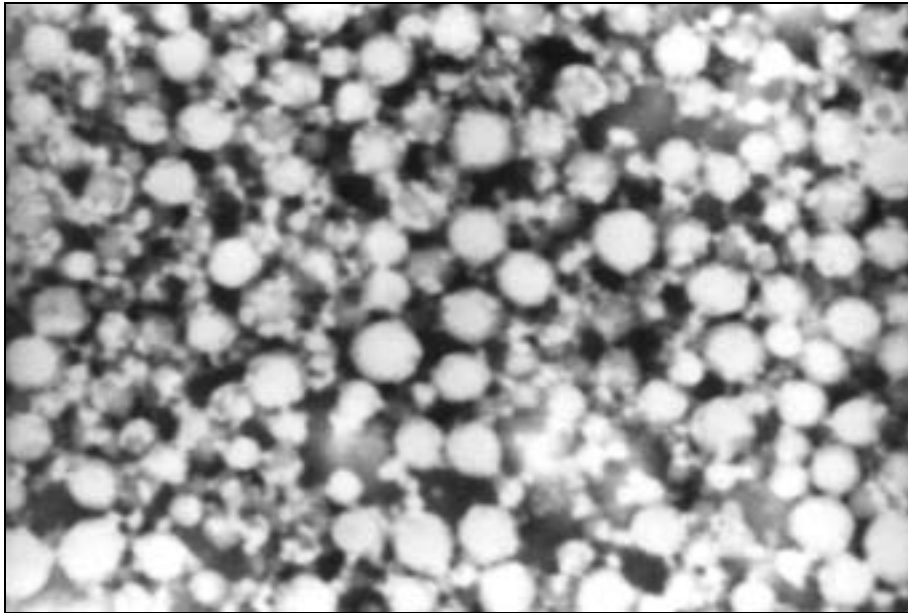


Abb. 73: Latex EP67b, vor der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 70.000-fach vergrößert.

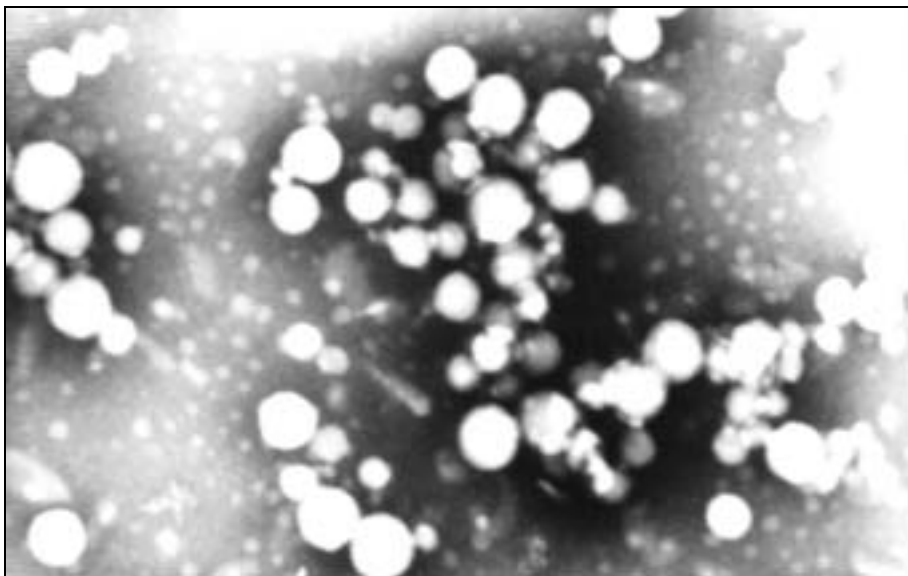


Abb. 74: Latex EP67b, vor der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 90.000-fach vergrößert.

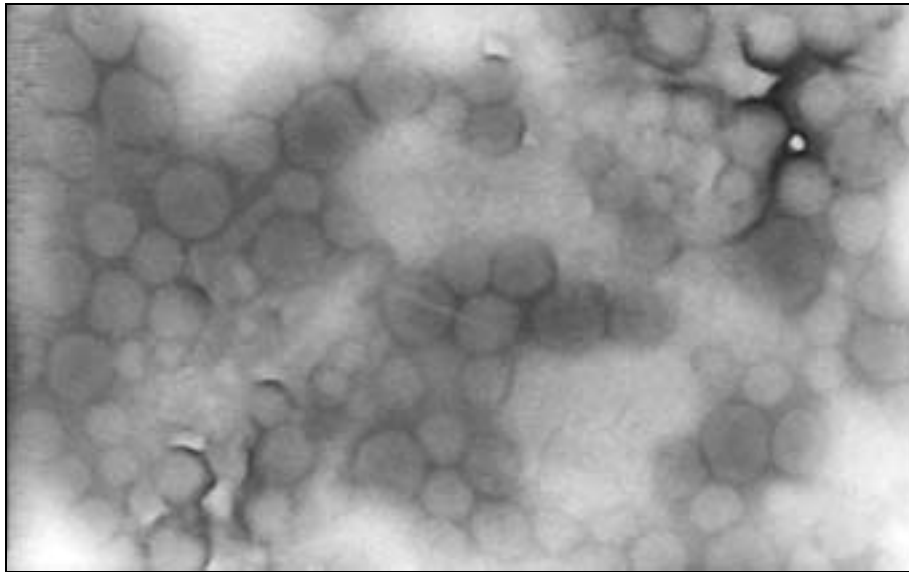


Abb. 75: Latex EP67b, vor der Neutralisation, kontrastiert mit Osmiumtetroxid, 90.000-fach vergrößert.

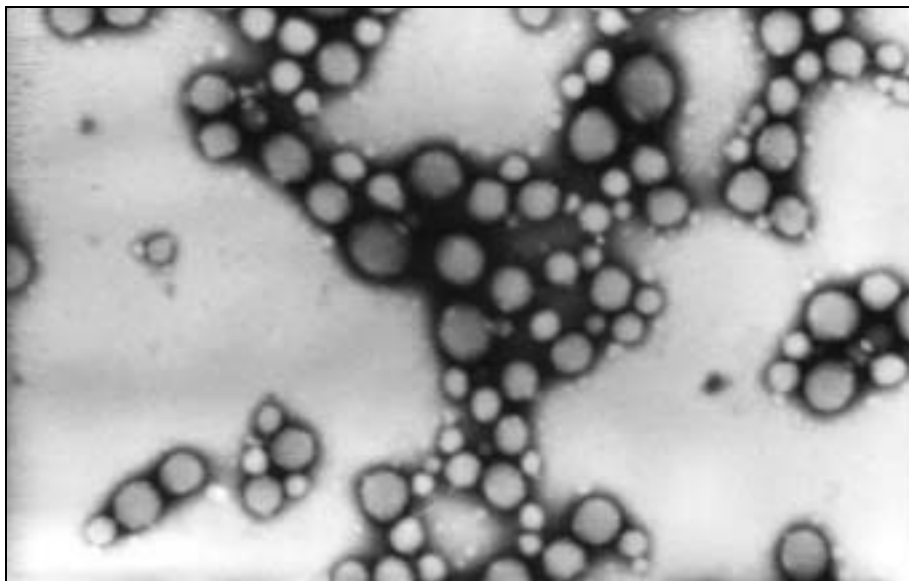


Abb. 76: Latex EP67b, nach der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 90.000-fach vergrößert.

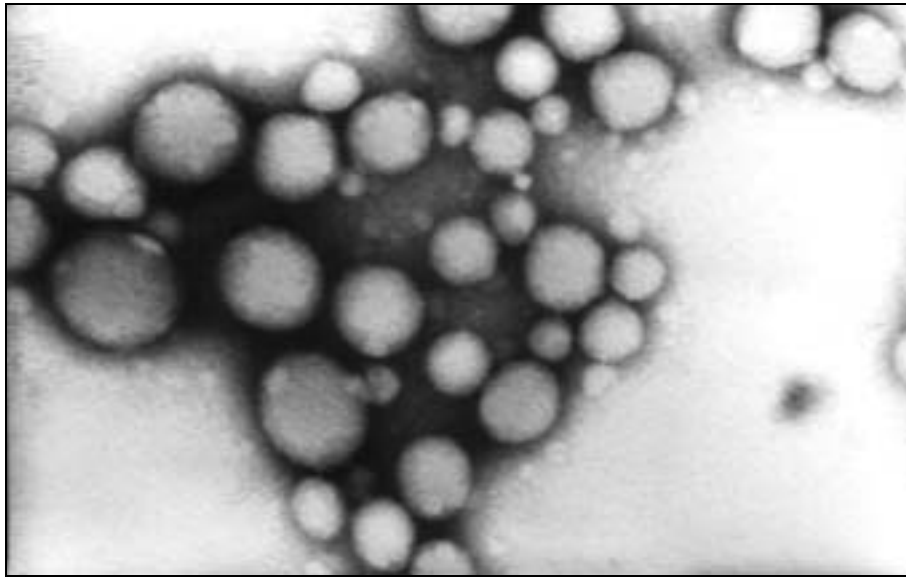


Abb. 77: Latex EP67b, nach der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 140.000-fach vergrößert.

Während vor der Neutralisation die Partikel einheitlicher erscheinen, sind sie nach der Neutralisation unterschiedlicher Größe. Es ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß in einigen Partikeln mehr Polyacrylsäure vorhanden sein könnte als in anderen Partikeln. Diese quellen dann mehr auf.

Die Partikel vor der Neutralisation sind weiß, während die Partikel nach der Neutralisation grau sind und teilweise etwas Struktur zeigen. Sie sind vor allem viel schärfer zu erkennen und sind nicht mit anderen Partikeln überlagert. Die Kontrastierung mit Osmiumtetroxid erweist sich als nicht so vorteilhaft, die Partikel erscheinen als zu schwach. Es konnten keine weiteren Aufnahmen mit diesen Kontrastierungsmittel gemacht werden, weil sehr schwierig etwas zu erkennen war. Die aus den Abbildungen bestimmten Partikelgrößen werden am Ende dieser Bilderserie in einer Tabelle zum Vergleich mit der PCS-Methode (XPS) bestimmten Partikelgrößen aufgeführt.

Als nächstes kommen die Abbildungen des Versuches EP67c, hergestellt mit 2 % AA nach dem Semi-Batch-Verfahren:

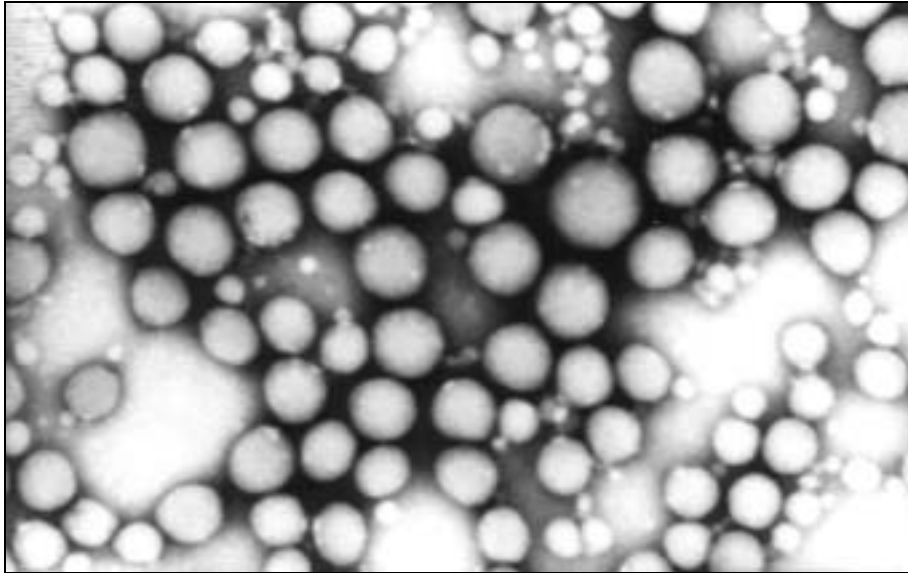


Abb. 78: Latex EP67c, vor der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 90.000-fach vergrößert.

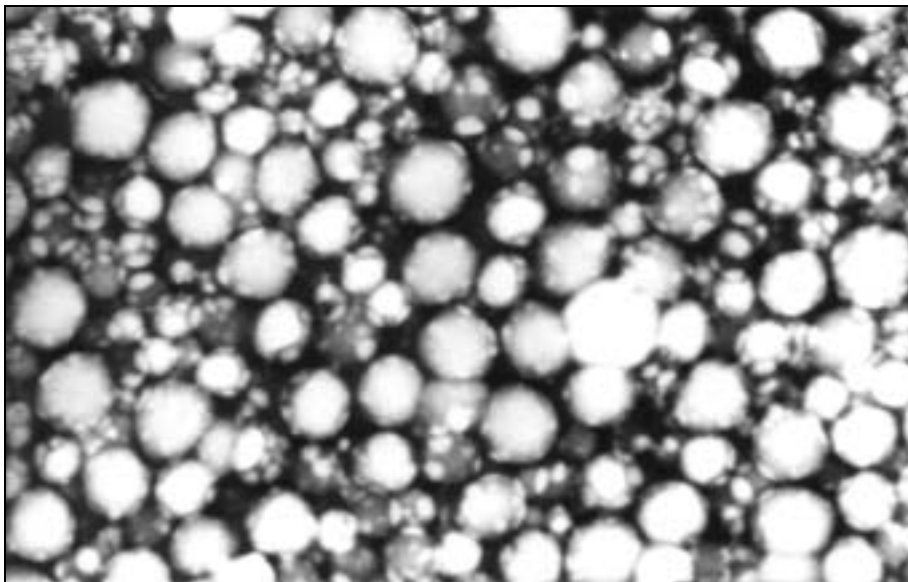


Abb. 79: Latex EP67c, nach der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 90.000-fach vergrößert.

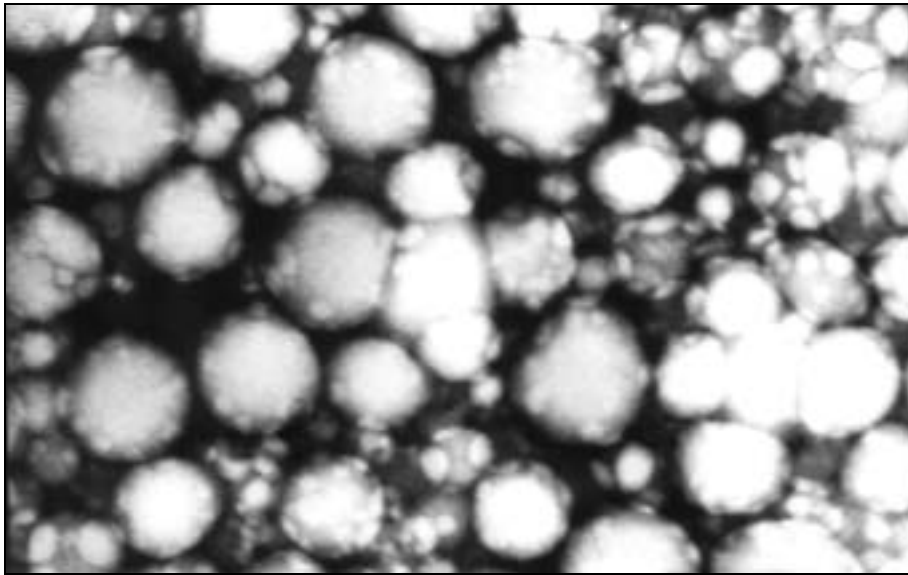


Abb. 80: Latex EP67c, nach der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 140.000-fach vergrößert.

Bei diesen Abbildungen verhält es sich genau umgekehrt als bei EP67b: diesmal sind die Partikel vor der Neutralisation viel besser kontrastiert, während sie bei der anderen Probe wieder überlagert sind. Diese unterschiedlichen Qualitäten der Aufnahme des TEM-Bildes sind sehr wahrscheinlich auf die Art und Weise der Probenvorbereitung zurückzuführen. Vermutlich haben solche Faktoren wie Seite des Gitters, welche mit der Probe benetzt wird (Kohlenstoff- oder Kupferseite) und eventuell Abriß der unten liegenden Gitterseite von der Glasoberfläche der Petrischale einen größeren Einfluß als vermutet. Dieses wäre noch Thema weiterer Forschung.



Als letzte Abbildungsserie die Latex EP65b, hergestellt mit 5 % AA im Semi-Batch-Verfahren:

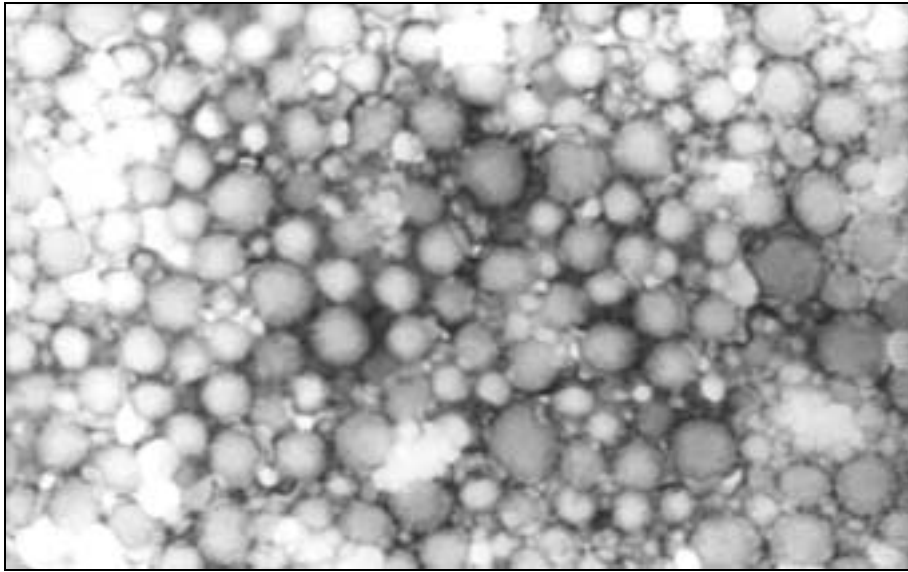


Abb. 81: Latex EP65b, vor der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 90.000-fach vergrößert.

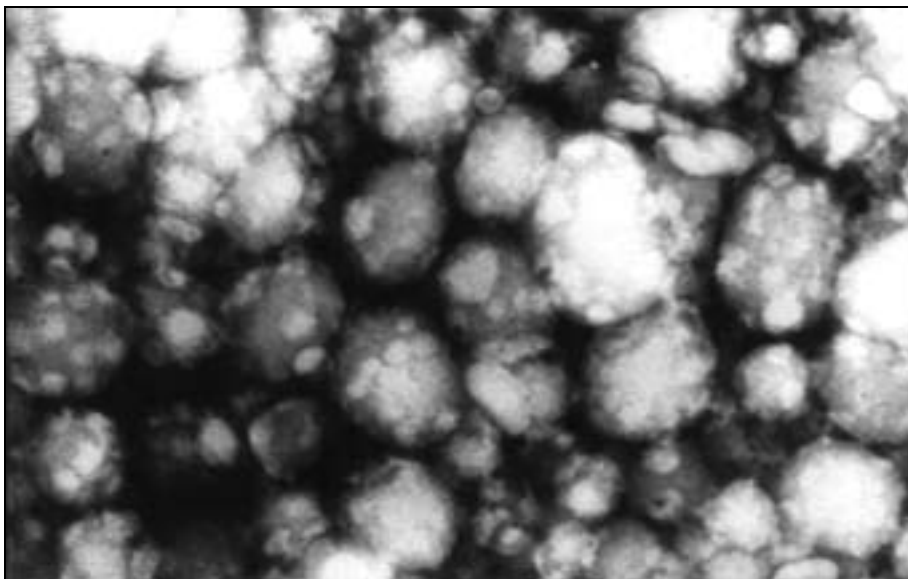


Abb. 82: Latex EP65b, vor der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 140.000-fach vergrößert.

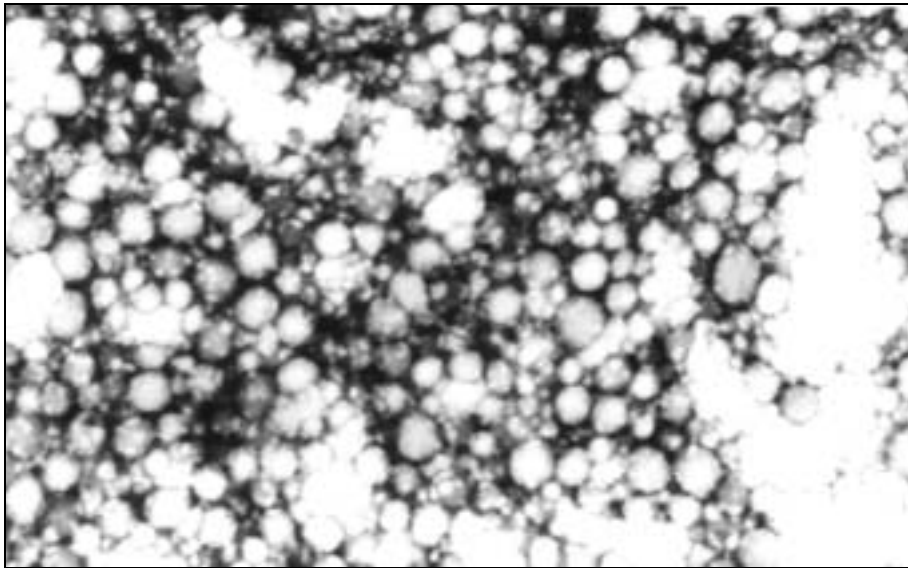


Abb. 83: Latex EP65b, nach der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 55.000-fach vergrößert.

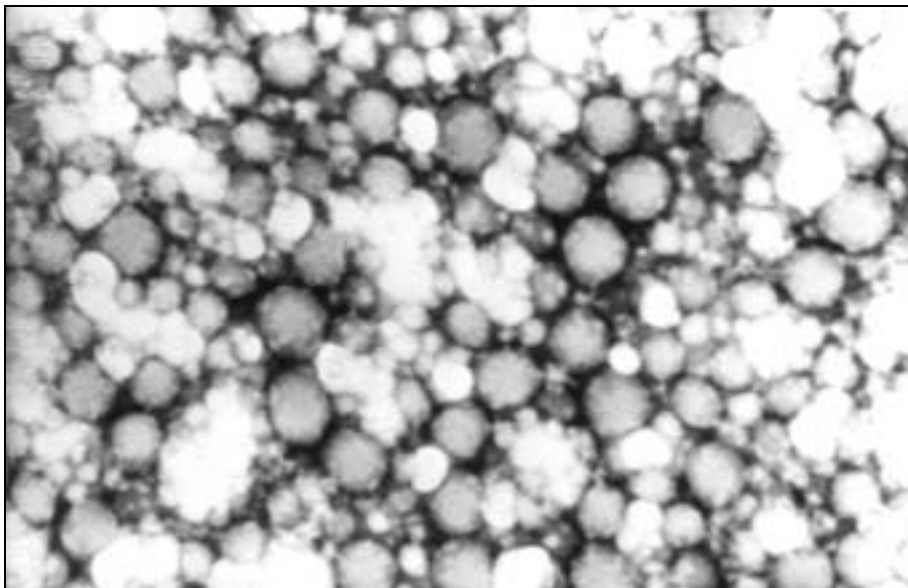


Abb. 84: Latex EP65b, nach der Neutralisation, kontrastiert mit Phosphorwolframsäure, 90.000-fach vergrößert.

In Abb. 79 wirken die Partikel sehr räumlich, man erkennt deutlich unterschiedliche Partikelgrößen. Die Partikel wirken teilweise sehr strukturiert, in den Abbildungen 77-82 sieht es so aus, als wenn die Partikel aus vielen kleinen Partikeln bestehen. Sie weisen eine "Himbeer-Morphologie" auf. Durch die Mischung von hydrophoben (MDG und BA) und hydrophilen (AA) Monomeren können bedingt durch Unverträglichkeitseffekte "microdomains" auf der Teilchenoberfläche erscheinen<sup>[35]</sup>.

Die Gegenüberstellung der aus den TEM-Fotographien erhaltenen Partikelgrößen mit denen mit Photokorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmten zeigt deutliche Unterschiede:

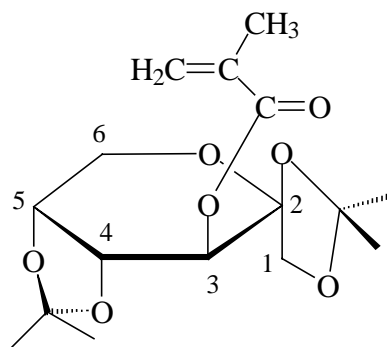
Tabelle 28: Vergleich der Partikelgrößen beider Meßverfahren:

Versuch	AA	D (PCS)	D (TEM)	$\Delta D$
	bezüglich	vor Neutralisation		
	Monomere	<i>nach Neutralisation</i>		
	[%]	[nm]	[nm]	[nm]
<b>EP67b</b>	1	76	51	25
		76	49	27
<b>EP67c</b>	2	86	59	27
		88	71	17
<b>EP65b</b>	5	74	53	21
		91	62	29

Allen Versuchen ist gemeinsam, daß die mit TEM ermittelten Partikelgrößen viel kleiner ausfallen als die mit der "nassen" Methode PCS gemessenen Werte. Während im Falle EP67b die Partikel in beiden Fällen nicht wachsen, steigen bei EP67c und EP65c die Partikelgrößen durch die Neutralisation an. Die Größenunterschiede liegen außer bei EP67c alle zwischen 21 und 29 nm.

## **7 Copolymerisation von Methacroyldiacetonfructose mit Ethylhexylacrylat in Emulsion**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein anderes Saccharid-Monomerensystem zum Vergleich untersucht. Dazu wurde ein dem MDG ähnliches Saccharidmonomer herangezogen, die 3-Methacroyldiacetonfructose (**5**) (3-MDF), wie der Name schon sagt, ein Fructosederivat.



**5**

Diese Substanz wurde auf Eignung zur Homopolymerisation überprüft, was auch gelang. Der Schwerpunkt dieses kurzen Exkurses wurde auf ein Screening gelegt, welches die Copolymerisation mit 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA) unter Variation der Emulgatoren, der Monomerenzusammensetzung und des Feststoffgehaltes beinhaltete. Dieses Comonomer wurde bewußt gewählt, da es wie das Butylacrylat unter Einsatz relativ geringer Mengen zu niedrigen Glasübergangstemperaturen führt.

Es wurde im Batch-Verfahren gearbeitet. Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter und eine weitere kinetische Untersuchung dieses Systems wurde nicht durchgeführt.

### **7.1.1 Variation der Monomerenfeedzusammensetzung**

Als erstes wurden zwei Versuche mit unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung durchgeführt. Dabei wurde der anionische Emulgator SDS mit einer Konzentration von 5 Gew-% bezüglich der Monomere (oberhalb der CMC) eingesetzt. Als Initiator kam wie üblich K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit 0,5 Gew-% bzgl. Monomere bei 70°C im Batch-Verfahren zum Einsatz. Als Feststoffgehalt wurden 20 Gew-% gewählt. Die Ausfällung der Latices nach Beendigung der Reaktion erfolgte mit einem Gemisch aus Methanol und 1 % NaCl-Lösung in wechselnder Zusammensetzung.

Die Eigenschaften der ausgefällten Polymere werden in der Tabelle 29 aufgelistet:

Tabelle 29: Bedingungen der Emulsionspolymerisation und Charakterisierung der Copolymeren

Versuch	Monomere		Charakterisierung der Polymere				
	Feed	MDF/EHA	TS	Umsatz	MDF/EHA	T <sub>G</sub>	M <sub>w</sub>
	[%]	[mol-%]	[%]	[%]	[mol-%]	[°C]	[10 <sup>6</sup> g mol <sup>-1</sup> ]
<b>EP42a</b>	20,0	59:41	18,6	93,1	59:41	90	9,2
<b>EP42b</b>	20,0	49:51	19,8	99,2	49:51	79	8,7

Das binäre System MDF/EHA führte erwartungsgemäß zu hohen Umsätzen und Molekulargewichten. Da die Umsätze gravimetrisch ermittelt wurden, kamen durch Wandablagerungen im Reaktor beim Versuch EP42a niedrigere Umsätze zustande. Die Copolymerzusammensetzungen entsprechen der jeweiligen Feedzusammensetzung. Die T<sub>G</sub>-Werte sind den Copolymerzusammensetzungen gut zuzuordnen, das reine MDF-Homopolymer hat einen T<sub>G</sub> von 173°C.

Die kolloidalen Eigenschaften der Latices werden in folgender Tabelle aufgelistet:

Tabelle 30: Kolloidale Eigenschaften der MDF-Latices

Versuch	MDF/EHA	D	Polydisp.	η	N <sub>p</sub>	Zeta
	[mol-%]	[nm]		[mPa s]	[10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup> ]	[mV]
<b>EP42a</b>	60:40	47	0,069	3,21	34,2	-32,6
<b>EP42b</b>	50:50	50	0,044	3,41	30,3	-33,5

Die Partikelgrößen sind fast identisch, da die Emulgatorkonzentration konstant blieb. Die Polydispersitäten sind recht niedrig. Die Latex EP42b ist etwas monodisperser als EP42a. Die Viskositäten haben niedrige Werte.

Die Fließkurven beider Versuche werden in der Abbildung 83 gezeigt:

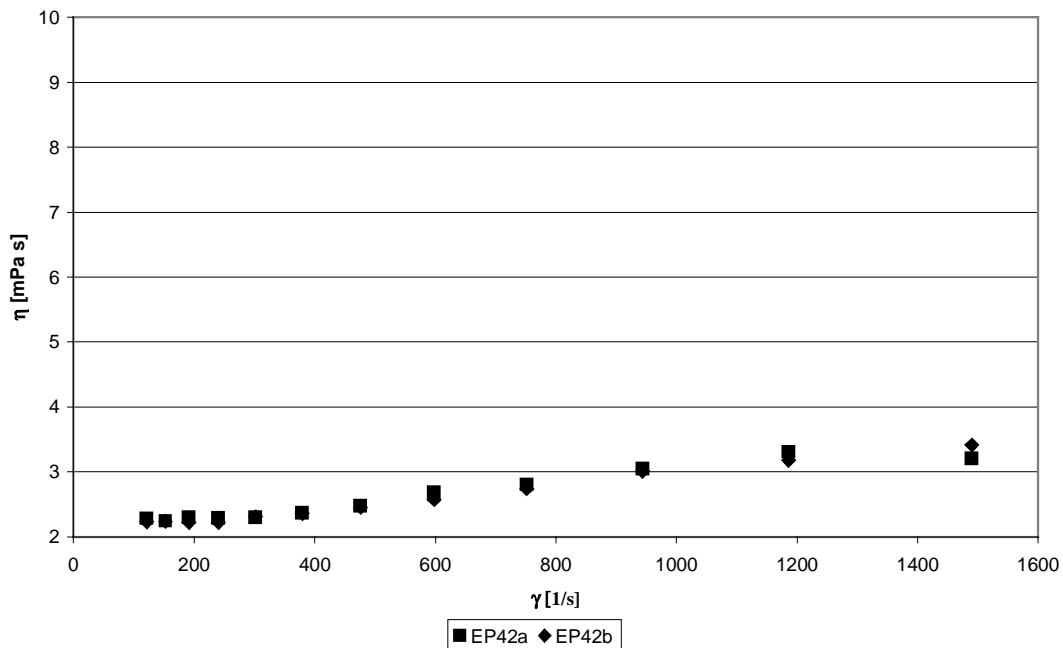


Abb. 85: Fließkurven der Latices EP42a und EP42b

Die Viskositäten nehmen bei steigender Scherrate von 100 bis 1500 s<sup>-1</sup> nur um etwa 1 mPa s zu, die beiden Latices zeigen damit newtonsches Fließverhalten.

Von der Latex EP42a gelangen zwei recht gute TEM-Aufnahmen ,wie die beiden Abbildungen 86 und 87 auf der folgenden Seite zeigen:

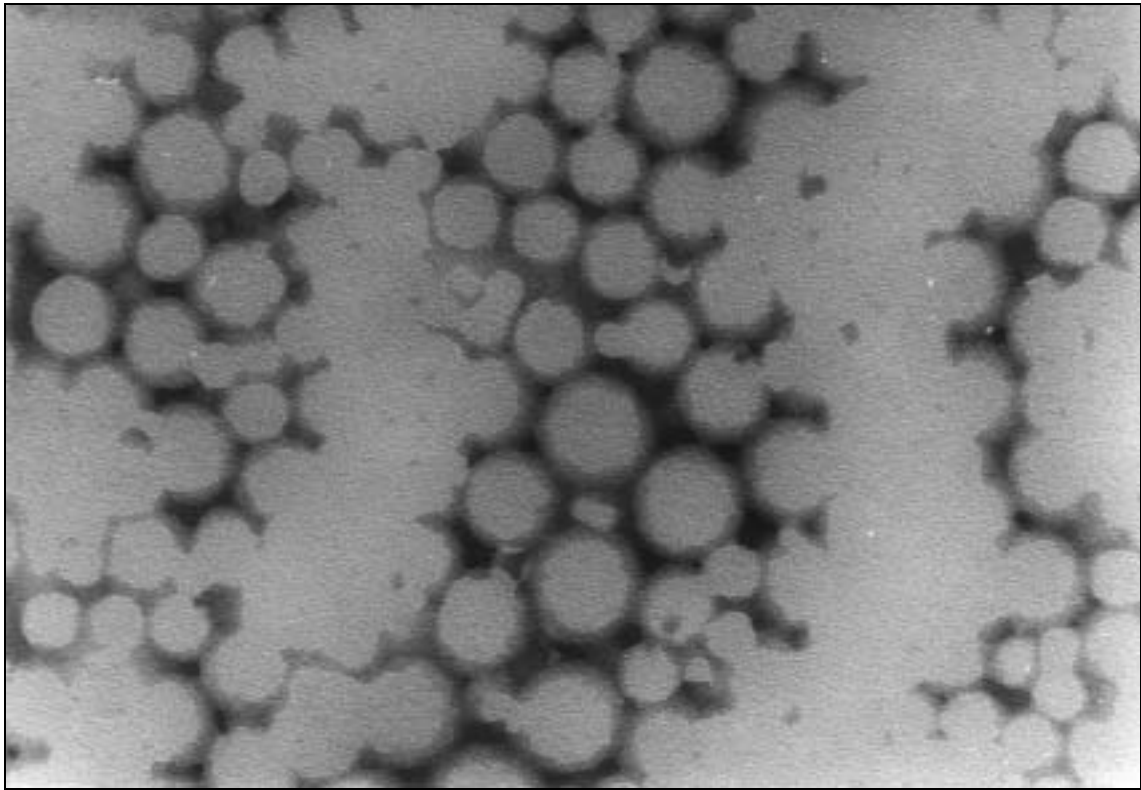


Abb. 86: TEM-Aufnahme der Latex EP42a in 140000-facher Vergrößerung und Phosphorwolframsäure-Kontrastierung

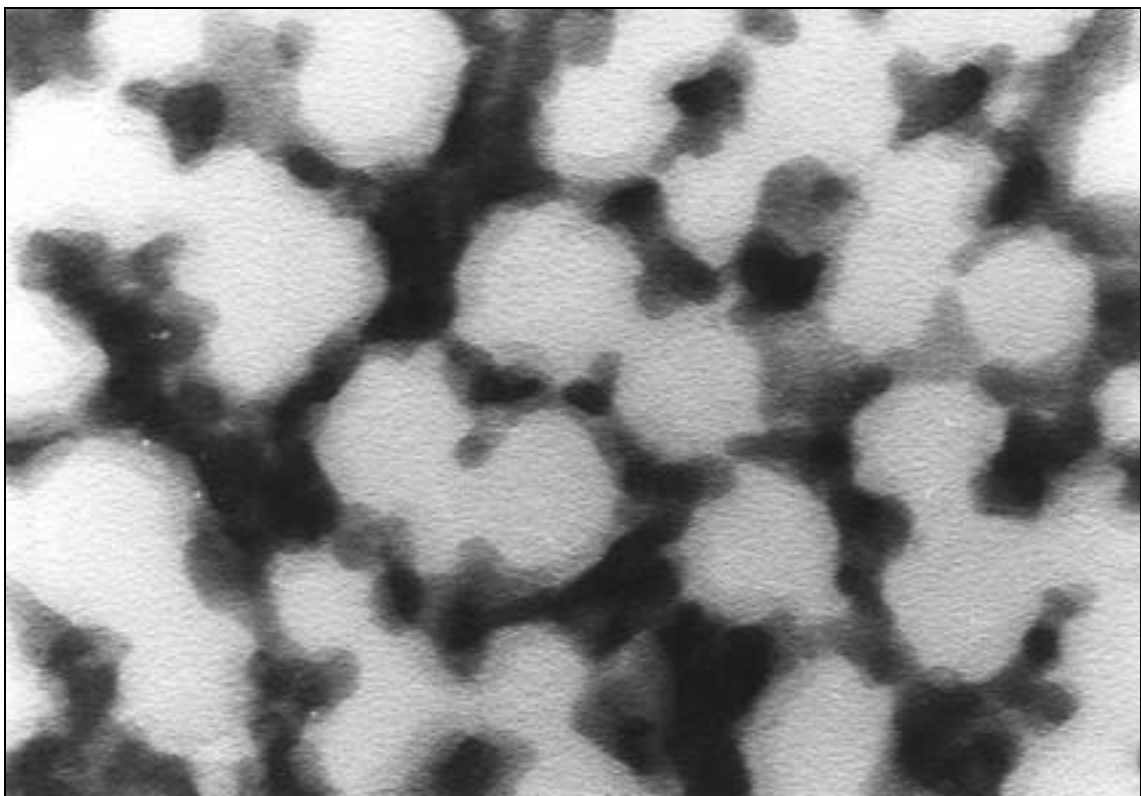


Abb. 87: TEM-Aufnahme der Latex EP42a in 250000-facher Vergrößerung und Phosphor-

### wolframsäure-Kontrastierung

Bei der ersten Aufnahme zeigt sich die leichte Polydispersität der Latex von 0,069. Die Vergrößerung zeigt bei den hellen, nicht klar umrissenen Partikeln eine wellenartige Struktur der Partikeloberfläche. Das kann von dem Polymer herrühren. Die Partikelgrößen betragen nach TEM-Auswertung 44 nm, das sind 3 nm weniger als mit PCS gemessen.

#### 7.1.2 Variation der Art des eingesetzten Emulgators

Bei den folgenden drei Versuchen wurde der Emulgator variiert. Selbstverständlich wurde oberhalb der CMC gearbeitet. Die Konzentration des Initiators und der Monomere sowie der Temperatur entsprechen denen der vorangegangenen Versuchsreihe. Die Zusammensetzung des Monomerenfeeds wurde 50:50 mol-% gewählt. Es wurden folgende Tenside eingesetzt (CMC bei 25°C):

1. Anionisches Tensid: Natriumlaurylsulfat (SDS, Fluka); CMC =  $1,96 \text{ g l}^{-1}$ ; Fettalkoholsulfat
2. Anionisches Tensid: Alkylphenolpolyglykolethersulfat, Natriumsalz (NOS-10, Witco); CMC =  $0,164 \text{ g l}^{-1}$
3. Nichtionisches Tensid: Alkylphenoethoxylat (HV 25, Witco); CMC =  $0,045 \text{ g l}^{-1}$ ;

Die einzelnen Tensiduntergruppen wurden bereits im Kapitel 4.1.5 angesprochen und sollen hier nicht noch mal erwähnt werden.



Die Versuchsreihe ergab folgende, in Tabelle 31 aufgereichte Ergebnisse:

Tabelle 31: Batch-Polymerisationen von 1-MDF/2-EHA beim Einsatz unterschiedlicher Emulgatoren,  $T=70^{\circ}\text{C}$

Versuch	Monomere		Charakterisierung der Polymere					
	Emulgator	Feed	MDF/EHA	TS	Umsatz	MDF/EHA	$T_G$	$M_w$
	[Gew-% bzgl. Monomere]	[%]	[mol-%]	[%]	[%]	[mol-%]	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	[ $10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ]
<b>EP42b</b>	SDS	20,0	50:50	19,8	99,2	49:51	79	8,7
	5 (2 x CMC)							
<b>EP43a</b>	HV25	20,0	50:50	17,7	88,5	52:48	85	4,0
	5 (5 x CMC)							
<b>EP43b</b>	NOS10	20,0	50:50	17,1	90,0	45:55	74	8,1
	7 (3 x CMC)							

Die Umsätze erreichten bei den letzten beiden Versuchen nicht die gewohnten hohen Werte, weil Teile des Polymers sedimentierten und sich daher gravimetrisch nicht erfassen ließen. Die Copolymerzusammensetzung entsprach mehr oder weniger der Zusammensetzung des Feeds. Die Glasübergangstemperaturen sind den Copolymerzusammensetzungen gut zuzuordnen.

Die kolloidalen Eigenschaften und das Fließverhalten der Latices sind in Tabelle 32 dargestellt:

Tabelle 32: Einfluß der Art des Tensides auf die kolloidalen Eigenschaften der Latices

Versuch	Emulgator	D	Polydisp.	$\eta$	$N_p$	Zeta
	[Gew-% bzgl. Monomere]	[nm]		[mPa s]	[ $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ]	[mV]
<b>EP42b</b>	SDS 5 (2 x CMC)	50	0,044	3,41	30,3	-33,5
<b>EP43a</b>	HV25 5 (5 x CMC)	138	0,031	3	1,3	-27,6
<b>EP43b</b>	NOS10 7 (3 x CMC)	56	0,041	3,27	18,6	-31,3

Hier zeigt es sich, daß nichtionische Emulgatoren sehr grobteilige, Dispersionen stabilisieren.

Die Polydispersitäten sind jedoch sehr niedrig. Entsprechend der hohen Partikelgröße fällt die Scherviskosität etwas niedriger aus, während sie bei den kleinsten Partikeln am größten ist. Das Zetapotential der Latex EP43a liegt unter -30 mV und damit im Bereich instabiler Dispersionen. Es zeigte sich, daß die Latex nicht stabil war und sie koagulierte teilweise, was die Trockensubstanz an Polymer etwas niedriger ausfallen ließ. Nichtionische Tenside sollten daher in Kombination mit ionischen Tensiden oder in deutlich größerer Konzentration eingesetzt werden. Gerade bei Monomeren hoher Dichte (MDF) ist die sterische Stabilisierung des HV25-Tensides bei 5 Gew-% (bzgl. Monomere) völlig unzureichend.

Die Scherviskositäten aller drei Versuche sind in Abbildung 88 gegen die Scherrate aufgetragen:

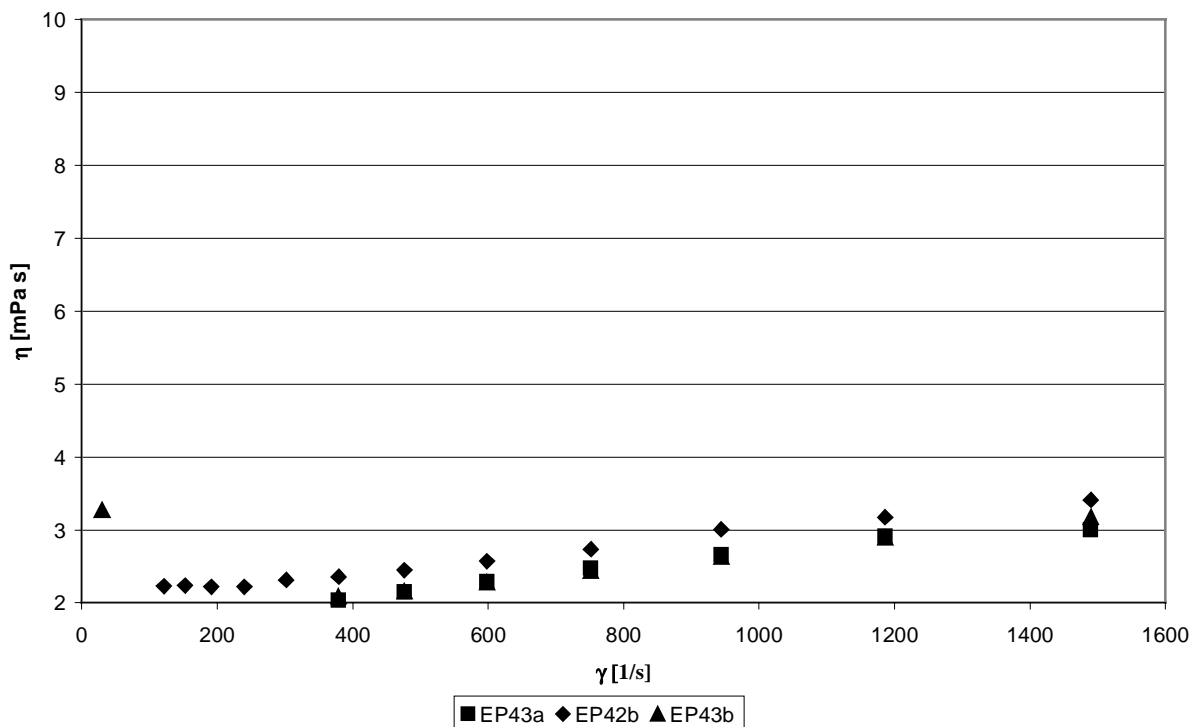


Abb. 88: Fließkurven der Latices der drei Versuche zur Emulgatorvariation

Die Fließkurven steigen leicht an. Der Einfluß der Partikelgrößen auf das Fließverhalten der drei Latices ist wegen des niedrigen Feststoffgehaltes kaum zu erkennen.

### 7.1.3 Variation des Feststoffgehaltes

Bei diesen letzten beiden Versuchen wurde als Emulgator der nichtionische HV-25 mit einer Konzentration von 6 % bzgl. Monomere eingesetzt. Die Konzentration des Initiators und die Temperatur entsprachen denen in den vorangegangenen Versuchen. Die Zusammensetzung des Monomerenfeeds wurde 50:50 mol-% gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt die Tabelle 33:

Tabelle 33: Batch-Polymerisationen von 1-MDF/2-EHA bei Variation des Feststoffgehalts an Monomeren,  $T=70^{\circ}\text{C}$

Versuch	Monomere		Ausbeuten		Charakterisierung der Polymere		
	Feed	MDF/EHA	TS	Umsatz	MDF/EHA	$T_g$	$M_w$
	[%]	[mol-%]	[%]	[%]	[mol-%]	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	[ $10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ]
EP44a	20,0	50:50	18,8	94,4	49:51	75	1,2
EP44b	40,0	50:50	29	72,1	45:55	73	2,1

Die Copolymerzusammensetzung entsprachen mehr oder weniger der Zusammensetzung des Feeds, die Glasübergangstemperaturen sind den Copolymerzusammensetzungen gut zuzuordnen. Die Umsätze fielen insbesondere bei EP44b recht niedrig aus, was bereits an der Trockensubstanz an Polymer auffällt. Es ist einiges an Polymer und Monomer koagulierte.

Tabelle 34: Einfluß des Feststoffgehalts an Monomeren auf die kolloidalen Eigenschaften der Latices

Versuch	D	Polydisp.	$\eta$	$N_p$	Zeta
	[nm]		[mPa s]	[ $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ]	[mV]
EP44a	121	0,043	3,4	2,0	-25,4
EP44b	120	0,047	4,6	3,2	-26,4

Als erstes fallen hier die hohen Partikelgrößen auf, die durch den nichtionischen Emulgator bedingt sind. Die Polydispersitäten sind niedrig. Des weiteren steigt natürlich die Viskosität mit zunehmender Trockensubstanz an Polymer an. Das Zetapotential hat wieder einen für

stabile Dispersionen einen zu niedrigen Wert. Folglich konnten die dispergierten Polymerteilchen als Dispersion nur unzureichend stabilisiert werden, Teile davon koagulierten. Hier zeigte sich nochmals die Nichteignung des nichtionischen, nur sterisch stabilisierenden Emulgators für derartige Systeme bei niedriger Konzentration an Emulgator. Die Scherviskositäten werden in Abbildung 87 gezeigt:

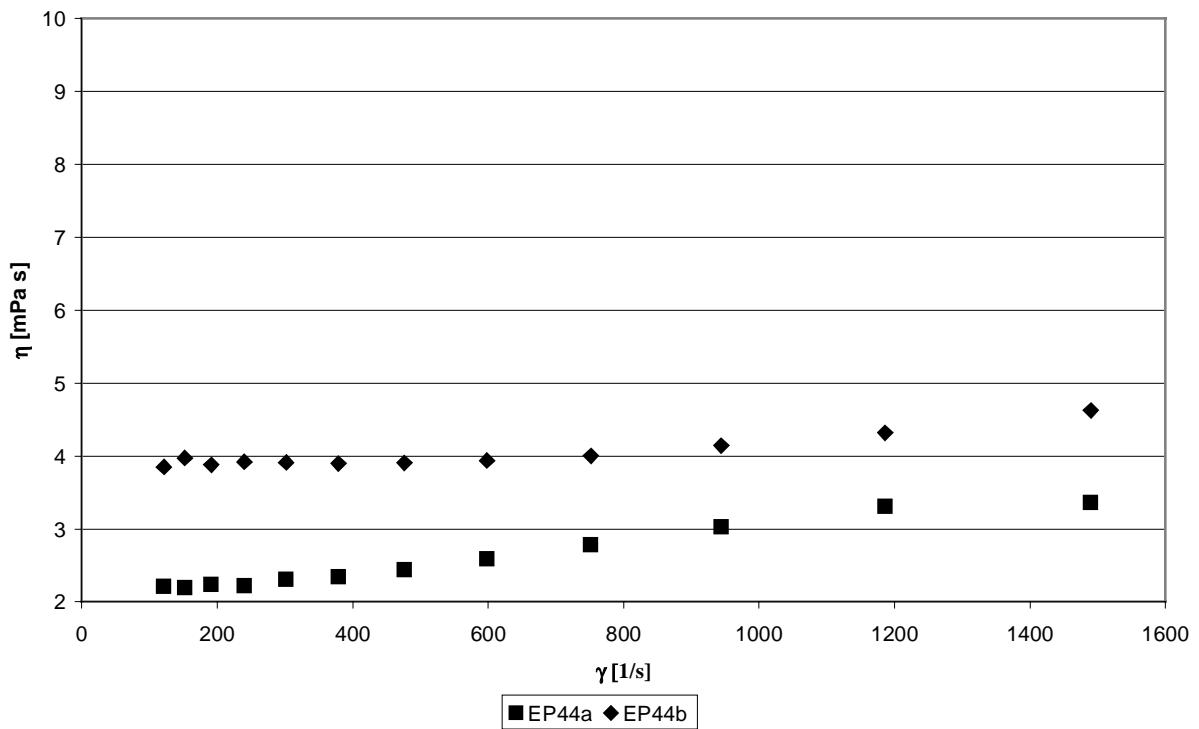


Abb. 87: Fließkurven der Latices EP44a und EP44b

Abgesehen von den bereits diskutierten Anstieg zeigt sich in dieser Auftragung die feststoffanteilbedingt unterschiedliche Höhe der Scherviskosität. Beide Latices zeigen newtonsches Fließverhalten

## **8 Zusammenfassung und Ausblick**

Die erwartete schlechte Wasserlöslichkeit des MDG und dessen öartige Konsistenz stellten einen hervorragenden Ausgangspunkt für den Einsatz solcher Saccharidderivate in der Emulsionspolymerisation dar. Es hat fast dieselbe Wasserlöslichkeit wie sein Comonomeres, das Butylacrylat. Es ist daher vorteilhaft, beides in einem System zu betrachten.

### **8.1 Homopolymerisationen**

Es stellte sich dann heraus, daß das MDG ein sehr gutes Polymerisationsverhalten hat, es polymerisiert in Emulsion stets mit hohen Umsätzen. Selbst bei einer Tensidkonzentration unterhalb der CMC konnten Latexpartikel stabilisiert werden. Ein Einfluß der Tensidkonzentration auf das mittlere Molekulargewicht war beobachtbar.

Es gelang, eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration zu verifizieren, die der in der micellaren Theorie von SMITH-EWART (Fall II) vorhergesagten entspricht. Auch der Einfluß des Initiators auf das mittlere Molekulargewicht entsprach den Erwartungen.

Bei der Variation der Feststoffgehalt waren die Ergebnisse bezüglich Partikelgrößen und Zahl der Partikel etwas unregelmäßig. Das rheologische Verhalten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Latices entsprach den Erwartungen.

Eine Versuchsreihe bei konstanten Initiator- und Emulgatorkonzentrationen unter Variation des Feststoffgehaltes wäre interessant bezüglich der Partikelgrößenentwicklung.

Die Glasübergangstemperatur des MDG-Homopolymers ist recht hoch, was erwartet wurde, da die Saccharidgruppe im Polymer die freie Drehbarkeit der Kette stark einschränkt.

## 8.2 Copolymerisationen

Bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurde deutlich, dass die Reaktivitäten der beiden Monomere weit auseinander liegen. Sie ähneln dem System aus Methymethacrylat und Butylacrylat. Das wurde erwartet, da das MDG eine Methacrylgruppe enthält und die Polymerisationsreaktivität nicht durch den Saccharidrest eingeschränkt wird.

Die sehr unterschiedlichen Reaktivitäten haben die Konsequenz, daß für künftige Polymerisationen in Emulsion das Polymerisationsverfahren strategisch durchdacht sein muß. Da man bei den meisten Anwendungen homogene Polymere bezüglich ihrer inneren Zusammensetzung haben will, das heißt keine langen Blöcke aus nur einem Monomer in der Kette, muß die Art und Weise der Monomerenzudosierung so gestaltet werden, wie es bereits in Kapitel 4.2.4 beschrieben wurde.

Die unterschiedliche Reaktivität ( $r_1$  (MDG) = 2,01;  $r_2$  (BA) = 0,54) der beiden Monomere bestätigte sich nochmals bei der Umsatz/Zeit-Auftragung der ersten 10 Minuten der Polymerisation. Dabei wurde das MDG vollständig umgesetzt, während das Butylacrylat noch weiter abreagieren mußte. Anhand dieser Auftragungen kann man sich bei künftigen halbkontinuierlichen Emulsionspolymerisationen mit getrennter Monomerenzudosierung gut orientieren. Bewährt hat sich hierbei der erstmalige Einsatz der Gaschromatographie für Zuckerderivate, die bei vorherigen Experimenten nicht zur Verfügung stand.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen für das System MDG/BA erhielt man einen guten linearen Zusammenhang zwischen  $T_G$  und Copolymerzusammensetzung. Die daraus ermittelte lineare Gleichung ist der Vorhersage künftiger  $T_G$ -Werte hilfreich, bei umgekehrter Auflösung der Gleichung kann für eine gewünschte  $T_G$  das Copolymer **maßgeschneidert** werden. Der Vergleich mit den unterschiedlichen theoretischen Ansätzen zur Vorhersage der  $T_G$  wies die Gleichung von JOHNSTON die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf.

Bei dem Tensid-Screening zeigte sich die gute Eignung unterschiedlicher Tenside. Als ungeeignet erwies sich der Einsatz eines nichtionischen Tensids bei niedriger Konzentration. Künftige Experimente sollten diese Emulgatoren nur im Gemisch mit anionischen Tensiden verwenden.

Der Einbau von Acrylsäure in das System MDG/BA brachte neue interessante Eigenschaften mit sich. So konnte z.B. die Koagulation der Latex durch Zusatz von Ethanol vollständig unterbunden werden. Des weiteren zeigte sich, je nach Menge der dem Monomergemisch zugesetzten Acrylsäure, ein sehr unterschiedliches Quellverhalten bei der Neutralisation der

Latex mit Ammoniak. Auch das Polymerisationsverfahren hat erheblichen Einfluß auf dieses Verhalten. Dabei erwies sich das halbkontinuierliche Semi-Batch-Verfahren gegenüber dem Batch-Verfahren als vorteilhaft, da dort die Acrylsäure weniger an der Oberfläche der Partikel eingebaut wurde. So hatten mit dem Semi-Batch-Verfahren hergestellte Latices mit 5 % Acrylsäure im Monomergemisch ein anderes Fließverhalten als die analoge Latex, welche im Batch-Verfahren hergestellt wurde. Für die künftigen Experimentellen Betrachtungen bedarf es also vor allem einer ausgefeilten Strategie der optimalen Monomerenzudosierung beim Semi-Batch-Verfahren.

Bei der Untersuchung des Fließverhaltens von Latices bei einem Feststoffgehalt von 40 % zeigte sich, daß Latices auch bei derartig hohen Konzentrationen noch ein newtonsches Fließverhalten aufweisen. Teilweise ist aber schon eine gewisse Tendenz zu dilatantem Fließverhalten erkennbar. Im Falle der gelartigen Latices ergab sich pseudoplastisches Fließverhalten. Eine als kurzer Exkurs ausgelegte Versuchsreihe mit einem dem MDG ähnlichen Saccharidmonomer zeigte die Eignung des Fructosederivates MDF zur Copolymerisation mit dem "weichen" Comonomer 2-Ethylhexylacrylat. Eine weitere Untersuchung dieses Systems bietet sich an.

Die Polydispersitäten aller hergestellten Copolymerlatices waren recht klein, das bedeutet, daß die Partikelgrößenverteilung eng ausfiel. Auch wenn die TEM-Aufnahmen diese gute Monodispersität augenscheinlich in Frage stellen, trifft dieses bei genauer Betrachtung der Aufnahmen nicht zu. Die Photographien zeigen mehr oder minder strukturierte Partikel, die oftmals sogar sehr räumlich wirken. Dabei erwies sich vorerst die Kontrastierung mit Phosphorwolframsäure als vorteilhaft. Die Osmiumtetroxid-Kontrastierung brachte keine guten Ergebnisse, man sollte diese Methode aber trotz ihrer hohen Toxizität nicht ganz ausklammern. Im Gegensatz zu polystyrolhaltigen Latices, bei denen die Partikel durch die Kontrastierung dunkel erscheinen, sind sie hier hell. Eventuell höhere Konzentrationen an Polymer könnten bessere Bilder bringen. Die gesamte TEM-Methode steckt hinsichtlich der Saccharidlatices noch in den Anfängen und muß noch weiter verbessert werden.

Die Bestimmung des Zetapotentials einer Polymerdispersion ist eine wichtige Analyse. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zetapotentiale weisen fast ausnahmslos keinen Trend auf. Sie liegen allerdings immer in dem selben Bereich. Das hierzu benutzte Gerät ist veraltet und in dieser Bestimmung nicht mehr ganz zuverlässig. Es konnten mangels anderer neuerer Geräte an der TU-Braunschweig keine Vergleichsmessungen unternommen werden.

Die Molekulargewichte sind im Bereich der Homopolymerisation aussagefähig. Bei den Copolymerisationen lassen sie keine aussagefähigen Trends erkennen. Das liegt einerseits an dem linearen Bereich der Säule und andererseits an gewissen Löslichkeitsproblem der Copolymere bei Einbau von Acrylsäure. Künftige Copolymerisationen sollten unter Zusatz eines Reglers durchgeführt werden, um niedrigere und besser bestimmbare Molekulargewichte zu erhalten.

Das Haake-RS-100-Meßsystem ermöglichte zufriedenstellende Bestimmungen der Scherviskositäten mit der Einschränkung, daß die Scherviskositäten bei zunehmender Scherrate trotz newtonschen Verhaltens der Proben geringfügig zunahmen. Das ist auf die Grenzen der Meßfühler des Meßsystems bei niedrig-viskosen Fluiden zurückzuführen. Eine vergleichsweise durchgeführte Untersuchung einiger Latices mit dem Low-Shear-Gerät bestätigte das NEWTONsche Fließverhalten der Latices.



## **9 Experimenteller Teil**

### **9.1 Monomer- und Polymeranalytik**

Die **Chemikalien**, die zum Einsatz kamen, wurden von den Firmen Aldrich, Riedel de Häen, Merck und Fluka bezogen. Sofern es das Experiment nicht erforderte, die Chemikalien destillativ zu reinigen oder zu trocknen bzw. Feststoffe umzukristallisieren, wurden sie sofort eingesetzt.

Die **Kernresonanzspektren** wurden im NMR-Laboratorium der chemischen Institute der TU Braunschweig aufgenommen. Gemessen wurde mit einem Gerät des Typs AM 400 (Magnetfeldstärke 9,4 T) der Firma Bruker. Dabei kamen Proberöhrchen mit 5 mm Außendurchmesser zum Einsatz.

$^1\text{H}$ -Spektren wurden mit einer Einstrahlfrequenz von 400,1 MHz, die  $^{13}\text{C}$ -Spektren mit 100,6 MHz gemessen. Letztere wurden mit  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen, zusätzlich jeweils mit  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung in der DEPT-Technik (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer). Zur Untersuchung der Polymere wurden nur  $^1\text{H}$ -Spektren herangezogen.

Als deuterierte Lösungsmittel wurden je nach Löslichkeit des Polymeren Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), Aceton und Methanol verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden mit zugesetztem Tetramethylsilan (TMS) wie auch mit den Restprotonenpeak der deuterierten Lösungsmittel als internem Standard kalibriert.

Die **Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC)** wurden an einer GPC-Anlage der Firma Shimadzu mit einem RI-Detektor RID-6A (Brechungsindex-detektor) gekoppelt an einem Vielwinkelstreulicht-Detektor DAWN<sup>®</sup>F der Firma Wyatt durchgeführt. Als Trennsäule kam eine Säule vom Typ Nucleogel GPC 500-5 der Firma Machery & Nagel zum Einsatz. Das Innenleben der Säule besteht aus einer quervernetzten Polystyrol/Divinylbenzol-Matrix. Das Elutionsmittel war bei allen Messungen Chloroform „HPLC-Qualität“ der Firma Fluka. Die Anlage wurde mit einer Elutionsflußrate von  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  bei einem Druck von 60 bis 70 bar und einer Temperatur von 30°C betrieben. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm „ASTRA for Windows 4.20“ der Firma Wyatt.

**Schmelzpunkte** wurden an der Mel-Temp II Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Laboratory Devices mit einem Digitalthermometer Fluke 51K/J bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Bestimmung der **Glasübergangstemperaturen** der Polymere wurden mit dem DSC-Meßgerät TA49A der Firma Mettler durchgeführt. Die DSC-Plots wurden mit der gleichnamigen Software durchgeführt. Der angeschlossene Kryostat der Firma Julabo ermöglichte Messungen im Bereich -30 bis 350°C (obere Grenze des Meßgerätes).

Die **Transmissionselektronenmikroskopie** wurde am Institut für Botanik durchgeführt. Dabei kam ein Elektronenmikroskop der Firma Philips zum Einsatz.

**Gaschromatographische** Untersuchungen der Latices wurden am "Zuckerinstitut" durchgeführt. Dabei kam der Gaschromatograph C-14A mit dem Integrator Chromatopac C-R5A der Firma Shimadzu zum Einsatz. Als Trägergas wurde Stickstoff mit 0,7 bar verwendet. Der FID-Detektor benutzte als Brenngas Wasserstoff mit 0,6 bar und synthetische Luft mit 0,5 bar. Die gepackten Glassäulen wurde für Butylacrylat-Bestimmungen mit 100°C isotherm gefahren, die Temperatur des Detektors und Injektors betrug 140°C. Für die MDG-Bestimmungen wurde bei 210°C isotherm gefahren. Dabei betrug die Detektor/Injektortemperatur 240°C. Injiziert wurde mit einer 10 µl Hamilton-Spritze direkt auf die Kolonne. Das Säulenmaterial war bei Butylacrylat Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh mit 10 % Carbowax auf 1,6 m Glassäule und bei MDG Chromosorb W-HP 80/100 mesh mit 5 % DEGS auf 2,1 m Glassäule. Die Säulenmaterialien wurden von der Firma Machery-Nagel bezogen, die Leersäulen von der Firma Shimadzu.

Zur Probenvorbereitung wurden die Latexprouben in Methanol dispergiert. Dabei wurde auch das in den Partikeln vorhandene Restmonomer mit aufgeschlossen. Die Verdünnung mit Methanol geschieht so, daß in Abhängigkeit vom Fortschritt der Polymerisation immer eine ungefähr gleichbleibende Menge an Monomer in der GC-Probe vorhanden ist. Nach Dispergierung in Methanol wird das Polymer abzentrifugiert. Die über dem Polymer-Bodenkörper überstehende Methanol-Phase wird im GC untersucht.

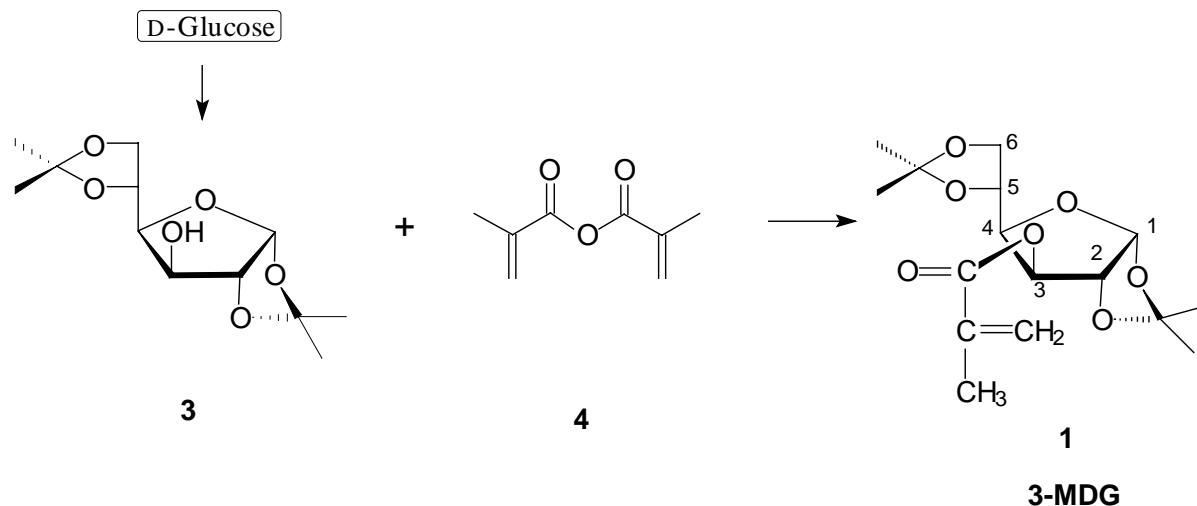
Die **Partikelgrößen und Zetapotentiale** wurden mittels Photonenkorrelationsspektroskopie und Elektrophorese mit dem Zetasizer 3 der Firma Malvern bestimmt. Dabei kam die Meßzelle AZ-4 zum Einsatz. Diese Meßzelle ermöglicht die Bestimmung beider Parameter mit einer Probenfüllung.

Die **Fließkurven** wurden am Lehrstuhl für makromolekulare Chemie aufgenommen, hauptsächlich mit dem Rheometer RS-100 der Firma Haake. Es kam dabei das System Kegel/Platte mit einem Kegelwinkel von  $3^\circ$  zum Einsatz. Das Probenvolumen betrug 3 ml. Die Auswertung erfolgte mit der gleichnamigen Software und einem Tabellenprogramm.

Einige Fließkurven wurden mit dem Low-Shear-Rheometer der Firma Contraves aufgenommen. Als System kamen hier koaxiale Zylinder mit einem Probenvolumen von 1 ml zum Einsatz. Ausgewertet wurden die Werte manuell bzw. mit einem Tabellenprogramm. Dieses Gerät fiel für weitere Messungen aus.

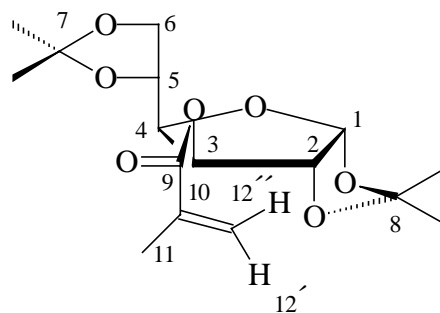
## 9.2 Synthese der Monomere

Die von Fluka erhältliche Diacetonglucose (DAG) (**3**) ist durch Acetonierung von Glucose darstellbar.



Ein 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler wird mit 43,2 g (0,166 mol) DAG (**3**), gelöst in einem Gemisch aus 55 ml Ligroin und 21 ml Pyridin (als Base), beschickt. Das Auflösen des Feststoffs geschieht optimalerweise bei 40°C unter Stickstoffatmosphäre. Es werden unter Rühren 38 ml (0,257 mol) Methacrylsäureanhydrid (**4**) (Fluka) vorsichtig zugetropft und anschließend bei 60°C unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 150 ml Wasser zugesetzt und die Mischung noch einmal auf 60°C für eine Stunde erhitzt, um anschließend bei Raumtemperatur noch drei Stunden gerührt zu werden.

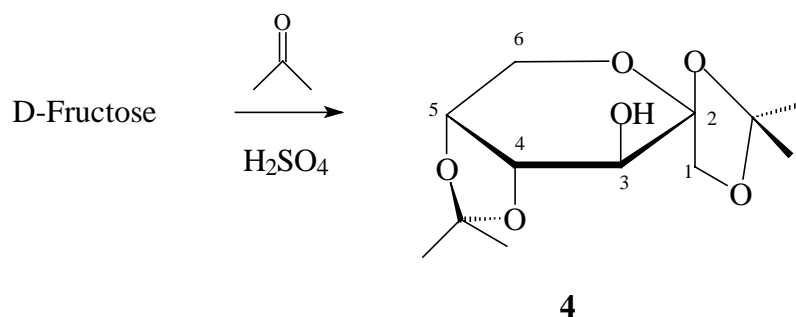
Zur Aufarbeitung werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit 250 ml NaOH (5 %) und zweimal mit 250 ml Wasser gewaschen. Vor dem einengen des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer müssen 10 mg pro 50 g erwartetes Produkt Methylenblau als Polymerisationsinhibitor zugesetzt werden. Das sirupöse Produkt wird zur Aufreinigung im Hochvakuum destilliert (100°C bei 0,08 bar, kurze Kolonne und keine Wasserkühlung). Der Sirup (kühl und lichtgeschützt halten) wird in Petrolether (100 ml/200 g Produkt) aufgelöst und bei -10°C auskristallisiert. Die weißen Kristalle sind gegen Polymerisation stabil und werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Sie schmelzen bei 35-40 °C, (34-35°C [24, 25]). Die Ausbeute beträgt 86 % (75 % [25]).



**$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.31, 1.41, 1.53 (s, 12 H, Isopropyliden-H), 1.96 (s, 3 H, H-11), 4.04 (m, 1 H, H-2), 4.10 (m, 1 H, H-3), 4.39 (m, 2 H, H-6), 4.54 (d,  $J_{1,3}$  = 3.5 Hz, 1 H, H-5), 5.30 (d,  $J_{2,4}$  = 2.5 Hz, 1 H, H-4), 5.62 (t,  $J_{11}$  = 2 Hz, 1 H, H-12'), 5.90 (d,  $J_5$  = 3.5 Hz, 1 H, H-1), 6.13 (s, 1 H, H-12').

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 18.2 (C-11), 25.2-26.7 (4 Isopropyliden-C), 67.2 (C-6), 72.5 (C-2), 76.4 (C-3), 79.9 (C-5), 83.2 (C-4), 105.0 (C-1), 109.3/112.2 (C-7/8), 126.4 (C-12), 135.8 (C-10), 165.9 (C-9).

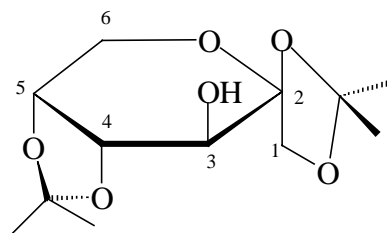
### 9.2.1 Synthese von 1, 2; 4, 5-di-O- isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose (DAF)



Eine Suspension von 36 g (0,2 mol) trockener, fein gepuderter D-Fructose wird mit konzentrierter Schwefelsäure (35 ml) in (trockenem) Aceton (700 ml) in einem 2 l Dreihalskolben gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur unter Wasserausschluß im Stickstoffstrom so lange (1,5 h) gerührt, bis sich der Saccharid vollständig aufgelöst hat. Anschließend wird eine eisgekühlte Lösung von 11 g NaOH in 100 ml Wasser langsam unter Rühren dazu gegeben.

Das Aceton wird im Vakuum (40°C) entfernt und die verbleibende wäßrige Suspension mit drei Portionen Dichlormethan (je 100 ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (2x 50 ml), getrocknet (Natriumsulfat, wasserfrei) und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 36,1 g (53 %) eines kristallinen Feststoffs, der bei 104-

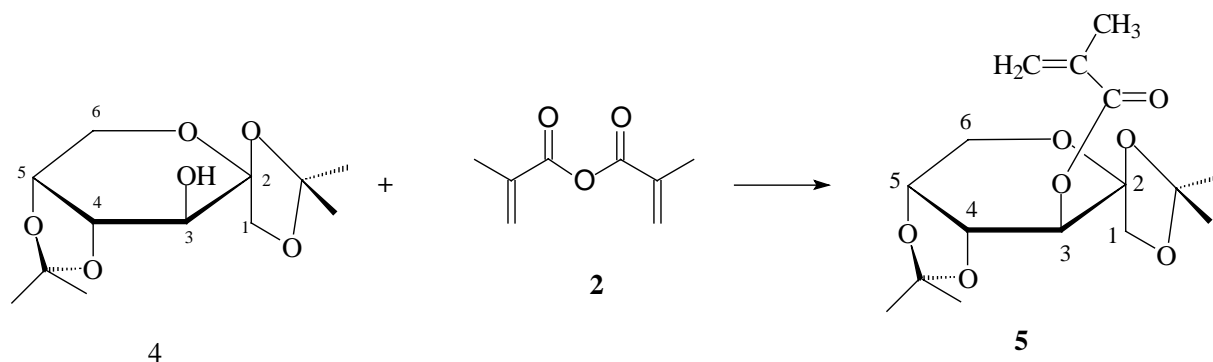
109°C schmilzt (77 %, 104-109°C)<sup>[26]</sup>.



**<sup>1</sup>H-NMR (400,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.37, 1.45, 1.52, 1.54 (s, 12 H, Isopropyliden-H), 2.06 (s, 1 H, OH-1), 2.08 (s, 1 H, OH-6), 3.65 (d, 1 H, H-6), 3.67 (d, 1 H, H-5), 3.98 (t, 1 H, H-4), 4.11 (d, 1 H, H-3), 4.20 (m, 2 H, H-1).

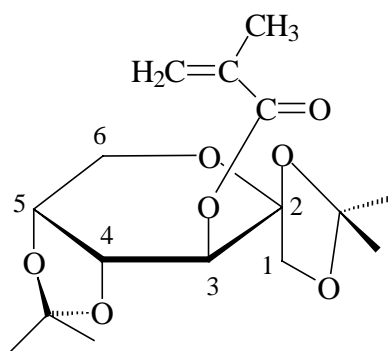
**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 25.9-27. (4 Isopropyliden-C), 60.7 (C-1), 70.3 (C-5), 71.0 (C-4), 72.3 (C-2), 77.2 (C-3), 104. (C-6), 109.4/111.8 (C-7/8).

### 9.2.2 Synthese von 2, 3; 4, 5-di-*O*- isopropyliden-3-*O*-methacryloyl- $\beta$ -D-fructopyranose (MDF)



Eine Lösung aus 5 g 1,2;4,5- $\beta$ -Diacetonfructose (**5**) (0,19 mol), 25 ml Pyridin und 5 ml (0,39 mol) Methacrylsäureanhydrid wird 4 h unter Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffstrom bei 80°C gerührt. Anschließend werden nach Abkühlung 65 ml Wasser zugesetzt und die Lösung mit Petrolether (Ligroin) extrahiert (3 x 50 ml). Die kombinierten organischen Phasen werden mit 2 x 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Zusatz von 30 mg von 4-tert-butyl-1,2-dihydrobenzen (Inhibitor) oder 20 mg Methylenblau, wird der Petrolether im Vakuum bei 40°C entfernt.

Die anschließende Vakuumdestillation mit Vigreux-Kolonne ohne Kühler und gekühlter, lichtgeschützter Vorlage führt zu einem farblosen Sirup (3,1 g, 49 %), welcher bei -20°C gelagert wird (45 %)<sup>[27]</sup>.

**5**

**$^1\text{H}$ -NMR (400,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.37, 1.39, 1.48, 1.55 (s, 12 H, Isopropyliden-H), 1.98 (d, 3 H, H-12), 3.76 (m, 1 H, H-5), 3.92 (m, 1 H, H-4), 3.95 (m, 2 H, H-1), 4.15 (d,  $J_{1,3} = 3.5$  Hz, 1 H, H-6), 4.25 (d,  $J_{2,4} = 2.5$  Hz, 1 H, H-3), 4.38 (t,  $J_{11} = 2$  Hz, 1 H, H-12"), 4.50 (d,  $J_5 = 3.5$  Hz, 1 H, H-5), 6.16 (s, 1 H, H-11).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 18.4 (C-12), 25.4-26.5 (4 Isopropyliden-C), 61.2 (C-1), 65.0 (C-5), 70.3 (C-4), 70.8 (C-2), 101.5 (C-3), 108.7 (C-6), 109.1/112.2 (C-7/8), 125.9 (C-11), 135.9 (C-10), 166.6 (C-9).

## **9.3 Synthese der Latices**

### **9.3.1 Materialien und Geräte**

Die Grundvoraussetzung aller Polymerisationsversuche ist die Reinheit aller verwendeten Monomere, Hilfsstoffe und Lösungsmittel. Dazu wurden alle Monomere destilliert (vom Lagerungsinhibitor befreit) und im Tiefkühlschrank für maximal drei Monate gelagert. Diesen Schritt kann man sich im Prinzip sparen, da die Monomere auch mit Inhibitor polymerisieren. Dennoch ist dabei der Verbrauch an Initiator viel höher, was zu Unregelmäßigkeiten bei kinetischen Versuchsreihen führen kann. Die Emulgatoren und Initiatoren wurden entweder in p.A.-Qualität eingesetzt oder, wie z.B. im Falle des Texapon N70 oder NOS-10 als wäßrige Lösung mit definierter Massenkonzentration eingesetzt. Das in den Versuchen verwendete destillierte Wasser durfte keinen Sauerstoff enthalten, da dieser als Radikalfänger die Polymerisation verzögern, schlimmstenfalls unterbinden kann. Es wurde daher bei 100°C im Stickstoffstrom 1/2 Stunde entgast und unter Argon gelagert.

Selbstverständlich wird die Reinheit und Funktionsfähigkeit aller Apparaturen vorausgesetzt. Der in den meisten Versuchen verwendete Reaktortyp ist in der folgenden Abbildung gezeigt. Er ist speziell für Polymerisationen in Emulsionen entwickelt worden. Er hat einen U-förmigen Rührer und einen unten liegenden Auslauf. Die Verschlußspindel schließt den Reaktor von unten so ab, daß im Bereich der Ablauföffnung ein geringstmögliches Totvolumen vorliegt.





Abb. 90: Polymerisationsreaktor 60 ml, leer



Abb. 91: Polymerisationsreaktor 60 ml, in Betrieb mit Halblast

### 9.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für einen Polymerisationsversuch im Batch-Verfahren

1. Einschalten des Thermostaten auf die gewünschte Temperatur, Aktivierung eines leichten Stickstoffstroms.
2. Einwiegen des Emulgators, Initiators und der Monomere in mit Argon gefüllte Gefäße. Das oder die Monomere werden gemeinsam in ein braunes Gefäß gegeben. Sollte sich das kristalline Saccharidmonomer nicht im flüssigen Acrylat lösen, muß das reine Saccharidmonomer im Falle der Homopolymerisation oder das Monomerengemisch kurz vor Beschickung des Reaktors erwärmt werden, bis die Monomere niedrig viskos sind. Das muß im abgedunkelten Abzug geschehen.
3. Volumimetrische Dosierung der Wassermenge bei Raumtemperatur (Entgasung darf nicht unmittelbar vor dem Versuch stattfinden!) unter Argon.
4. Lösen des Emulgators und Initiators in den Wägegefäßen unter Argon.
5. Beschickung des temperierten Reaktors mit dem Wasser und den gelöstem Emulgator, Temperatúrausgleich abwarten.
6. Beschickung des Reaktors mit den flüssigen Monomeren (siehe auch Punkt 2), dabei Rührerdrehzahl auf 600 RPM und Abzug abgedunkelt, 10 min warten.
7. Abzugbeleuchtung einschalten, Rührerdrehzahl auf 250 RPM bringen und Initiator injizieren, zeitgleich Stoppuhr starten und beobachten.
8. Die Kinetik-Proben (1-3 ml) werden vorzugsweise von oben entnommen und in mit einigen Kristallen eines gemörserten 1:1-Gemisches von Hydrochinon und 2,6-Di-tert-butylphenol (Inhibitoren - wasserlöslich und wasserunlöslich) versetzten 5 ml Probegläschen gefüllt. Diese werden sofort eisgekühlt.
9. Abbruch der Reaktion erfolgt durch Ablassen der Emulsion in ein gekühltes Gefäß. Gegebenenfalls Neutralisation mit Ammoniaklösung.

#### Beispiel eines Homopolymerisationsansatzes im Batch-Verfahren (Versuch EP31)

Im einen mit Stickstoff gefüllten und auf 60°C temperierten Polymerisationsreaktor mit Rückflußkühler (60 ml) werden von 50 ml entgasten bidestilliertem Wasser ca. 45 ml vorgelegt. Der Rest des Wassers wird dazu benötigt in zwei getrennten Gefäßen jeweils 137 mg SDS und 11 mg Kaliumperoxodisulfat aufzulösen. Die Emulgatorlösung wird in den Reaktor gegeben. 2,75 g MDG werden in einem dunklen Gefäß vorsichtig unter Argonatmosphäre geschmolzen. Unter starken Rühren (500-700 U/min) wird das Monomer mit einer Pipette in

den Reaktor gegeben und 5 min dispergiert. Anschließend wird mit dem gelösten Initiator die Reaktion gestartet.

#### Beispiel eines Copolymerisationsansatzes im Batch-Verfahren (Versuch EP66a)

Im einen mit Stickstoff gefüllten und auf 70°C temperierten Polymerisationsreaktor mit Rückflußkühler (60 ml) werden von 53,8 ml entgasten bidestilliertem Wasser ca. 45 ml vorgelegt. Der Rest des Wassers wird dazu benötigt in drei getrennten Gefäßen jeweils 300 mg SDS und 30 mg Kaliumperoxodisulfat aufzulösen. Die Emulgatorlösung wird in den Reaktor gegeben. 2,34 g MDG werden in 3,66 g Butylacrylat in einem dunklen Gefäß unter Argonatmosphäre aufgelöst. Unter starken Rühren (500-700 U/min) werden die Monomere mit einer Pipette in den Reaktor gegeben und 5 min dispergiert. Anschließend wird mit dem gelösten Initiator die Reaktion gestartet. Eine kleine Restmenge an Initiator (1/5 der Gesamtmenge) werden nach 60 min in den Reaktor injiziert, um die Reaktion vollständig abzuschließen.

### 9.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für einen Polymerisationsversuch im Semi-Batch-Verfahren

. Die Semi-Batch-Verfahren werden in der Arbeitsvorschrift in das Monomerenzulauf- und Pre-Emulsionsverfahren unterteilt <sup>[102]</sup>.

#### Monomerenzulauf-Verfahren:

Es werden hierzu bei gemeinsamer Zufuhr beider Monomere folgende drei Fraktionen unterschieden: Charge, Feed 1 und Feed 2. Die Charge enthält 80 % der gesamten Wassermenge, den gesamten Emulgator und 15 % des Initiators. Das Feed 1 enthält die verflüssigten Monomere, das Feed 2 die Hauptmenge (85 %) des Initiators und 20 % des Wassers. Es werden zwei Pumpen benötigt, die das Feed 1 und 2 kontinuierlich zuführen.

1. Einschalten des Thermostaten auf die gewünschte Temperatur, Aktivierung eines leichten Stickstoffstroms.
2. Einwaage der Substanzen nach der oben in Punkt 2 beschriebenen Art und Weise. Der Initiator wird in zwei Fraktionen, aufgeteilt in 15 und 85 % eingewogen.
3. Volumimetrische Dosierung der beiden Wasserfraktionen (80 und 20 %) bei Raumtemperatur (Entgasung darf nicht unmittelbar vor dem Versuch stattfinden!) unter Argon.
4. Lösen des Emulgators und Initiators unter Argon.
5. Beschickung des Reaktors mit der Charge und Abwarten bis Temperatúrausgleich. Der zur Charge gehörende Initiator wird, in 5 % des Wasser gelöst kurz vor Zugabe der Monomere zugesetzt. Die Monomere im Pumpgefäß weiter kühlen, sofern sie dabei flüssig bleiben.
6. Im abgedunkelten Abzug 10 % der Monomerenmenge in Reaktor pumpen. Dazu kurz (3 min) bei 650 RPM rühren, danach wieder bei 250 RPM. Wenn Polymerisation startet, 5 min warten.
7. Die Monomeren (Feed 1) in 2 Stunden in den Reaktor pumpen, Feed 2 in 2 1/2 Stunden.
8. Nach Ende der Zugabe des Feed 2 noch 30 min warten und Reaktion abbrechen. Gegebenenfalls Neutralisation mit Ammoniaklösung.

#### Pre-Emulsions-Verfahren:

Es werden hierzu bei gemeinsamer Zufuhr beider Monomere folgende drei Fraktionen unterschieden: Charge, Feed 1 und Feed 2. Die Charge enthält 29 % der gesamten Wassermenge, 18 % des Emulgators und 15 % des Initiators. Das Feed 1 enthält die verflüssigten Monomere, welche in 51 % des Wassers mit 82 % des Emulgators dispergiert sind. Für das Feed 2

werden wiederum 85 % des Initiators und das restliche Wasser (20 %) verwendet. Es werden zwei Pumpen benötigt, die das Feed 1 und 2 kontinuierlich zuführen.

1. Einschalten des Thermostaten auf die gewünschte Temperatur, Aktivierung eines leichten Stickstoffstroms.
2. Einwaage der Substanzen nach der oben in Punkt 2 beschriebenen Art und Weise. Der Initiator wird in zwei Fraktionen, aufgeteilt in 15 und 85 % eingewogen. 29 % des Emulgator wird für die Charge eingewogen, 51 % mit den Monomeren zusammen im Feed 1.
3. Volumimetrische Dosierung der drei Wasserfraktionen (s.o.) bei Raumtemperatur (Entgasung darf nicht unmittelbar vor dem Versuch stattfinden!) unter Argon.
4. Lösen des Emulgators und Initiators unter Argon.
5. Beschickung des Reaktors mit der Charge und Abwarten bis Temperatúrausgleich. Der zur Charge gehörende Initiator wird, in 5 % des Wasser gelöst kurz vor Zugabe der Monomere zugesetzt.
6. Die Monomere zusammen mit dem Wasser und Emulgator unter starken Rühren im gesonderten Gefäß dispergieren, bis sich eine Emulsion gebildet hat. Die Dispersion während des Pumpens weiter Rühren und Kühlen.
7. Im abgedunkelten Abzug 10 % der Monomerenmenge in Reaktor pumpen. Dazu kurz (3 min) bei 650 RPM rühren, danach wieder bei 250 RPM. Wenn Polymerisation startet, 5 min warten.
8. Die Monomeren (Feed 1) in 2 Stunden in den Reaktor pumpen, Feed 2 in 2 1/2 Stunden.
9. Nach Ende der Zugabe des Feed 2 noch 30 min warten und Reaktion abbrechen. Gegebenenfalls Neutralisation mit Ammoniaklösung.

Um sich den Versuchsaufbau besser vorstellen zu können, zeigt die nächste Abbildung einen solchen Versuchsaufbau mit einem 2 l Reaktor für einen Anwendungsbezogenen Großansatz:

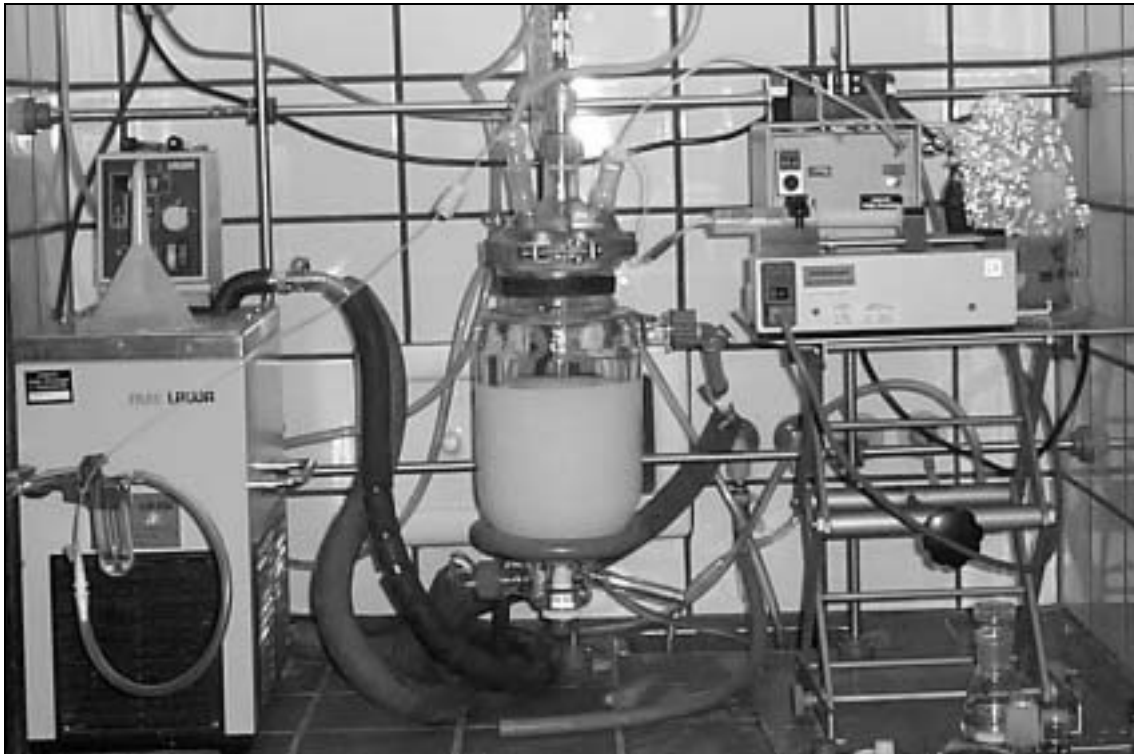


Abb. 92: Emulsionspolymerisation im Semi-Batch-Verfahren

Rechts im Bild sind die beiden Pumpen zu erkennen. Die vordere Spritzenpumpe befördert den Initiator, die hintere Schlauchpumpe beschickt den Reaktor mit den Monomeren aus der mit Aluminiumfolie verkleideten Flasche.

#### 9.3.4 Arbeitsvorschrift zur Probenvorbereitung der TEM-Proben

Die verdünnten Latices wurden einerseits mit Phosphorwolframsäure kontrastiert<sup>[77a]</sup>, andererseits mit Osmiumtetroxid<sup>[103]</sup>. Die genaue Vorgehensweise ist wie folgt:

##### Phosphorwolframsäure:

3 ml der auf 0,1 % verdünnte Latex wird mit 1 bis 2 Tropfen einer wäßrigen Lösung (1 %) von Phosphorwolframsäure versetzt. Die Probelösung wird auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetzchen (200 mesh, Firma Plannet) gegeben und in einer geschlossenen Petrischale bei Raumtemperatur und normalen Luftdruck getrocknet. Dabei ist wichtig, daß die Latex auf die mit Kohlenstoff beschichtete Seite gegeben wird.

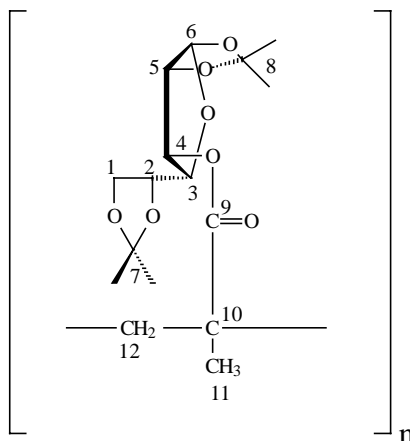
##### Osmiumtetroxid:

Hierzu werden 0,02 ml einer 25 %- Latex mit 0,5 ml einer 4 % igen Osmiumtetroxidlösung vermischt. Die Mischung muß nun 30 min reagieren und wird gelblich. 30 Tropfen werden in 40 ml dest. Wasser gegeben und wie oben beschrieben auf ein Kupfernetzchen getropft.

### 9.3.5 NMR-Auswertung der Polymere

Die zweifach ausgefällten Latices wurden zur Ermittlung der Zusammensetzung  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch untersucht. Die Copolymere wurden vorwiegend in Deuteriochloroform, in einigen Fällen aber auch in Deuteroacetone bzw. bei Anwesenheit von Polyacrylsäure in Deuteromethanol gelöst.

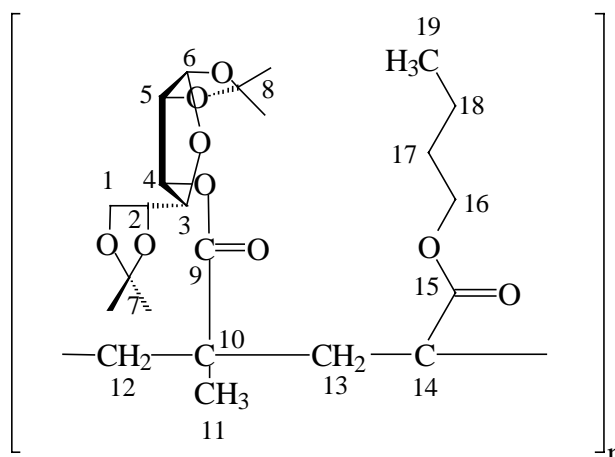
#### Poly(methacroyl-diisopropyliden-D-glucose)



**$^1\text{H}$ -NMR (400,1 MHz):**  $\delta$  = 1.06-2.17 (m, überlagerte Signale: 17 H, H-8, H-9, H-11, H-12), 4.19 (m, 4 H, H-5, H-4, H-1), 4.64-4.85 (m, 2 H, H-2, H-3), 5.81 (s, 1 H, H-6).



Poly(methacroyl-diisopropyliden-D-glucose)-co-(n-Butylacrylat)



**$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz):**  $\delta$  = 1.38-2.20 (m, überlagerte Signale: 27 H, H-7, H-8, H-11, H-12, H-13, H-14, H-17, H-18, H-19), 3.51-4.98 (m, überlagerte Signale: 8 H, H-5, H-4, H-1, H-16, H-2, H-3), 5.94 (s, 1 H, H-6).

Das  $^1\text{H-NMR}$  von Poly(methacroyl-diisopropyliden-D-glucose)-co-(n-Butylacrylat) soll in Abbildung 91 Anhand von EP66c (MDG/BA = 51:49 mol-%) gezeigt werden:

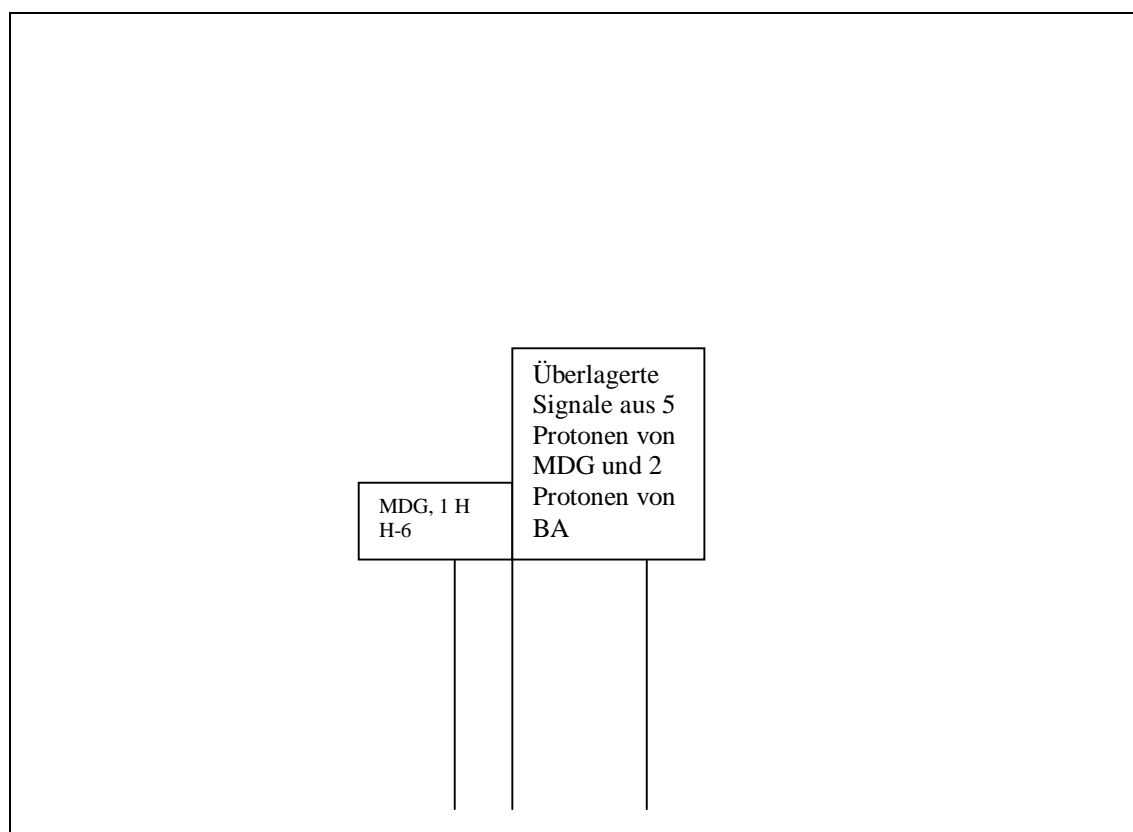
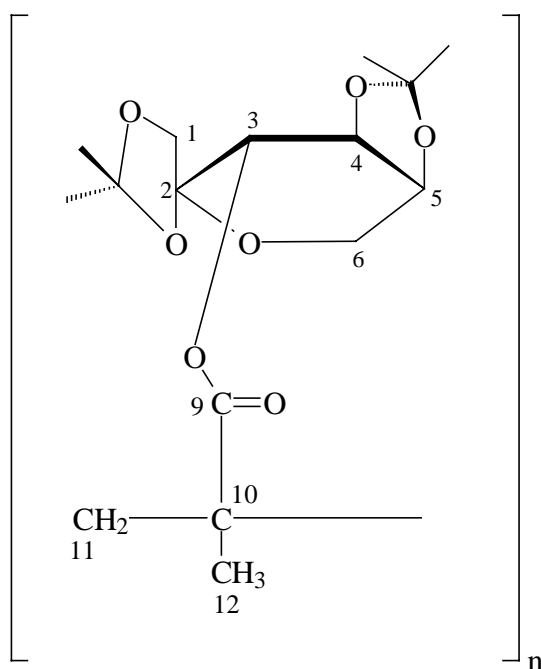


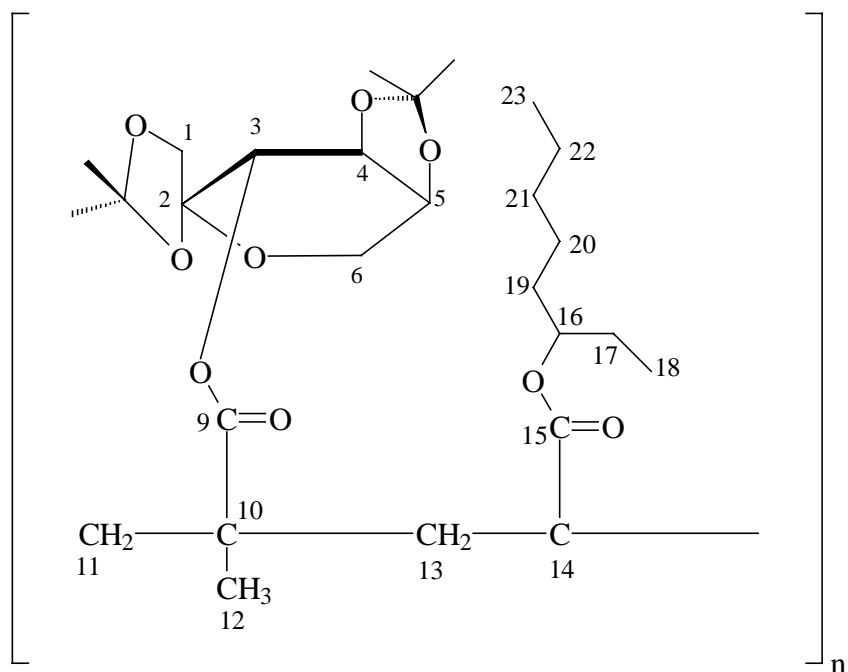
Abb. 93:  $^1\text{H-NMR}$  von der ausgefällten Latex EP66c

Poly(methacroyl-diisopropyliden-fructopyranose)



**$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz):**  $\delta$  = 1.30-2.06 (m, überlagerte Signale: 17 H, H-7, H-8, H-11, H-12), 3.78-4.28 (m, überlagerte Signale: 6 H, H-6, H-4, H-1, H-3), 5.11 (s, 1 H, H-5).

Poly(methacryl-diisopropyliden-fructopyranose)-*co*-(2-Ethylhexylacrylat)



**$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz):**  $\delta$  = 0.82 (s, 17 H, H-17, H-18, H-19, H-20, H-21, H-22, H-23), 1.23-1.33 (m, überlagerte Signale: 19 H, H-7, H-8, H-11, H-12, H-13), 3.73-4.56 (m, überlagerte Signale: 7 H, H-4, H-1, H-16, H-6, H-3), 4.91 (s, 1 H, H-5).

## **10 Literaturverzeichnis**

- [1] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML)  
*Nachwachsende Rohstoffe*, Juli 1996
  
- [2] K. Bauer  
in "*Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*", VCH Weinheim 1993, S. XVIII
  
- [3] Wintzer Schriftenreihe des BML  
*Angewandte Wissenschaft*, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster
  
- [4] J. Lehmann  
*Chemie der Kohlenhydrate*, Georg Thieme Verlag 1976
  
- [5] A Streitwieser, C.H. Heathcock  
*Organische Chemie*, 1. Auflage, VCH Weinheim 1990, S 823
  
- [6] H. Röper, H. Koch  
*Starch/Stärke*, **1990**, 42, 123-130
  
- [7] G. Wulff  
in *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH Weinheim 1993, S. 281-300
  
- [8] P. Brehloh  
in *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH Weinheim 1993, S. XXV-XXXV
  
- [9] H.G. Hauthal  
*Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1992**, 40, 996
  
- [10] K. Buchholz, E. J. Yaacoub, S. Warn, B. Skeries, S. Wick, M. Böker  
*Ger. Pat. Appl.*, 4408391 **1995**

- [11] S. Warn  
*Diplomarbeit*, TU-Braunschweig 1993
- [12] E. J. Yaacoub, B. Skeries, K. Buchholz  
*Macrom. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 899-917
- [13] E. J. Yaacoub, S. Wick, K. Buchholz  
*Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 3155-3170
- [14] K. Buchholz, S. Warn, B. Skeries, S. Wick, E. J. Yaacoub  
in *Carbohydrates as Organic Raw Materials, III*,  
(H. van Bekkum, H. Röper, F. Voragen), VCH 1994, S. 155-168
- [15] K. Buchholz, E. J. Yaacoub  
*Mitteilungen der TU-Braunschweig*, Jahrgang XXXI, Heft I **1996**, 10
- [16] J. Klein, D. Herzog, A. Haji Begli  
*Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1985**, 6, 675
- [17] J. Klein, K. Blumenberg  
*Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1986**, 7, 621-625
- [18] J. Klein, K. Blumenberg  
*Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 805-813
- [19] D. Distler  
*Wäßrige Polymerdispersionen - Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*,  
Wiley-VCH, **1999**
- [20] D.C. Blackley  
*High polymer latices*, Mc Laren Publishers, London, **1966**
- [21] I. Piirma  
*Emulsion Polymerisation*, Academic Press, New York, **1982**

- [22] D.C. Blackley  
*Emulsions Polymerisation, Thweory and Practise*, Applied Science Publisher, London,  
**1975**
- [23] H. van Grunenbergh, C. Bredt, W. Freudenberg  
*J.A.C.S.*, **1938**, 60, 1507
- [24] W.A.P. Black, E.T. Dewar, D. Rutherford  
*J. Chem. Soc.*, **1963**, 4433
- [25] G. Koßmehl, J. Volkeheimer, H. Schäfer  
*Progr. Coll. & Pol. Sci.*, **1986**, 72, 122-128
- [26] R.F. Brady jr.  
*Carbohydr. Res.*, **1970**, 15, 35-40
- [27] G. Koßmehl, J. Volkheimer  
*Liebigs Ann. Chem.*, **1989**, 1127-1130
- [28] B. Tiede  
*Makromolekulare Chemie*, 1. Auflage, VCH Weinheim **1997**, S. 86
- [29] H.U. Moritz: Dechema-Kurs  
*Reaktionstechnik*, September 2000
- [30] W.D. Harkins  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1428
- [31] W.D. Harkins  
*J. Polym. Sci.*, **1950**, 5, 217
- [32] W.V. Smith  
*J. A. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3695

- [33] W.V. Smith, R.W. Ewart  
*J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 592
- [34] M.S. El-Aasser, R.M. Fitch  
*Future Direction in Polymer Colloids*, Martinus Nijhof, Dordrecht **1987**
- [35] R.M. Fitch, C.H. Tsai  
*Polymer Colloids*, Plenum, New York **1971**
- [36] P.J. Feeney, D.H. Napper, R.G. Gilbert  
*Macromolecules*, **1984**, *17*, 2520
- [37] R.G. Gilbert, B.R. Morrison, D.H. Napper  
*Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1991**, *64*, 308
- [38] F.K. Hansen  
*Chem. Eng. Sci.*, **1992**, *48*, 437
- [39] B.S. Casey, B.R. Morrison, R.G. Gilbert  
*Prog. Polym. Sci.*, **1993**, *18*, 1041
- [40] B.R. Morrison, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D.H. Napper  
*ACS Symp.*, **1992**, *Ser. 492*, 28
- [41] R.G. Gilbert  
*Emulsion Polymerisation – A Mechanistic Approach*, Academic, London **1995**
- [42] J. Ugelstad, F.K. Hansen  
*Rubber Chem. Technol.*, **1976**, *49*, 536
- [43] F.K. Hansen, J. Ugelstad  
*Emulsion Polymerisation*, Academic, New York **1982**, S. 51-91

- [44] R.G. Gilbert, D.H. Napper  
*J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1983**, C23, 127
- [45] C. Baumann, D. Feustel, U. Held, R. Höfer  
*Welt der Farben*, **1996**, 2, 15
- [45a] R. Heusch  
*Ullmann*, **1980**, 2, 297
- [46] W. Ring  
*Makromol. Chem.*, **1967**, 101, 145
- [47] A. Valvassori, G. Sartori  
*Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **1967**, 5, 28
- [48] D. Braun, H. Cherdron, W. Kern  
*Praktikum der makromolekularen Chemie*, 3. Auflage  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1979**, S. 219
- [49] H. G. Elias  
*Makromoleküle - Struktur, Synthese, Eigenschaften*, 5. Auflage,  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1990**, S. 530
- [50] P. Wittner, F. Hafner, H. Gerrens  
*Makromol. Chem.*, **1967**, 104, 101
- [51] B. Vollmert  
*Grundriß der Makromolekularen Chemie*, 1. Auflage,  
E. Vollmert Verlag Karlsruhe **1988**, Band 1, S. 120
- [52] F.R.Mayo, T.Lewis  
*J.A.C.S.*, **1944**, 66, 1594

- [53] M. Fineman, S.D. Ross  
*J. Polym. Sci.*, **1950**, 5, 259
- [54] T.Kelen, F. Tüdös  
*J. Macromol. Sci. Chem.*, **1975**, 1, 1
- [55] T.Kelen, F. Tüdös  
*J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1975**, 13, 2277
- [56] T.Kelen, F. Tüdös  
*React. Kin. Catal. Lett.*, **1974**, 1, 487
- [57] T.Kelen, F. Tüdös, T. Földes, B. Turcsnyi  
*Ibid*, **1975**, 2, 439
- [58] T.Kelen, F. Tüdös, D. Braun, W.K. Czerwinski  
*Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 1853
- [59] H. G. Elias  
*Makromoleküle - Struktur, Synthese, Eigenschaften*, 5. Auflage,  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1990**, S. 530
- [60] T. Alfrey, C. C. Price  
*J. Polym. Sci.*, **1947**, 2, 101
- [61] J. Brandrup, E. H. Immergat  
*Polymer Handbook*, II-105, John Wiley & Sons New York **1975**
- [62] B. Vollmert  
*Grundriß der Makromolekularen Chemie*, 1. Auflage,  
E. Vollmert Verlag Karlsruhe **1988**, Band 1, S. 158



- [63] H. G. Elias  
*Makromoleküle - Struktur, Synthese, Eigenschaften*, 5. Auflage  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1990**, S. 442
- [64] H.A.S. Schoonbrood, H.M.G Bronus, H.A. Tijssen  
*Makromol. Symp.* ,**1995**, 92, 133
- [65] Brandrup, E. H. Immergat  
*Polymer Handbook*, III-1, John Wiley & Sons New York **1975**
- [66] J. Guillot  
*New. J. Chem.*, **1987**, 11, 787
- [67] G.H.J van Doremaele  
*PhD. Thesis*, Eindhoven University of Technology, The Netherlands **1990**
- [68] R. Snupárek  
*Makromol. Chem. Suppl.*, **1985**, 10/11, 129
- [69] L. Rios, M.A. Cruz, J. Palacios, L.M. Ruiz, A. Garcia-Rejon  
*Makromol. Chem. Suppl.*, **1985**, 10/11, 477
- [70] S. Omi, M Negishi, K. Kushibiki, M. Iso  
*Makromol. Chem. Suppl.*, **1985**, 10/11,149
- [71] M.S. El-Aasser, T. Makgawinata, J.W. Vanderhoff, C. Pichot  
*J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, **1983**, 21, 2363
- [72] D.R. Basset  
*Science and Technology of Polymer Colloids*, Vol I, Martinus Nijhoff Publishers, Den Haag **1983**

- [73] G. Arzamendi, J.M. Asua  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 38, 2019
- [74] M. Kerker  
*The Scattering of Light*, Academic Press, New York **1969**
- [75] H.Z. Cummins, E.R. Pike  
*Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Plenum, New York **1974**
- [76] H.Z. Cummins, E.R. Pike  
*Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry*, Plenum, New York **1977**
- [77] Malvern Instruments  
*Photokorrelationsspektroskopie*
- [77a] C. Bonnardi  
*Thèse de Ph.D.*, Montpellier **1987**
- [78] H.D. Dörfler  
*Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Weinheim **1994**, S. 276
- [79] Malvern Instruments  
Internetveröffentlichung der Zetapotentialmeßmethode, [www.malvern.de](http://www.malvern.de)
- [79a] W.M. Kulicke  
*Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*,  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1988**
- [80] B. Tieke  
*Makromolekulare Chemie*, 1. Auflage, VCH Weinheim **1997**, S. 12
- [81] B. Tieke  
*Makromolekulare Chemie*, 1. Auflage, VCH Weinheim **1997**, S. 262

- [82] T.G. Fox  
*Bull. Am. Phys. Soc.*, **1956**, *1*, 123
- [83] N.W. Johnston  
*Polym. Pepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1973**, *14*, 46
- [84] J.M. Barton  
*J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **1970**, *30*, 573
- [85] Fa. Mettler  
*Bedienungsanleitung des DSC12E*
- [86] B. Benzler  
*CLB Chem. f. Lab. U. Betrieb*, **1982**, *1*, 20
- [87] H. G. Elias  
*Makromoleküle: Technologie*, 5. Auflage,  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1990**, S. 169
- [88] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1  
Wiley & Sons New York **1980**, S. 271
- [89] H. A. Stuart  
*Physik der Hochpolymeren*, **1953**, *2*, 373
- [90] G. Meyershoff  
*Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **1961**, *3*, 59
- [91] H. G. Elias, R. Bareiss, J. G. Waterson  
*Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **1973**, *11*, 111

- [92] D. Braun, H. Cherdron, W. Kern  
*Praktikum der makromolekularen Chemie*, 3. Auflage  
Hüthig & Wepf Verlag Heidelberg **1979**, S. 96
- [93] H. Staudinger  
*Die hochmolekularen organischen Verbindungen*,  
Springer Verlag Berlin **1932**, S. 52
- [94] *Eine kurze Einführung in die Ausschlußchromatographie und Vielwinkelstreulichtdetektor-Technik mit den DAWN<sup>®</sup>F*, ©Wyatt Technologie Deutschland
- [95] C. P. Roe,  
*Ind. Eng. Chem.* **1968**, 60, 20
- [96] J.L. Guillaume, C. Pichot, A. Revillon,  
*Makromol. Chem., Suppl.* **1985**, 10/11, 69-86
- [97] B. Vollmert,  
*Polymer Chemistry*, S. 153ff., Springer Verlag Berlin **1973**
- [98] B. Vollmert,  
*Polymer Chemistry*, S. 130, Springer Verlag Berlin **1973**
- [99] N. Grassie, B.J.D. Torrance, J.D. Fortune, J.D. Gemmell  
*Polymer*, **1965**, 6, 653
- [100] D.C. Blackley  
*Emulsion Polymerisation - Theory and Practise*, Applied Science Publishers LTD,  
London **1975**
- [101] G. Schomburg  
*Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*, 2. Auflage,  
VCH Weinheim **1987**

[102] Firma Witco

*Recipes - Emulsifiers for Emulsion Polymerization*, Edition **1996**

[103] W. Henry, H. Yang

*J. Macromol. Sci.-Phys.*, **1981**, 20, 199-206